

STREUUNG VON ATOMAREM SAUERSTOFF AN (001) - LIF

von
Horst Nahr
aus
Elbenberg



STREUUNG VON ATOMAREM SAUERSTOFF AN (001) - LIF

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Horst Nahr

aus

Eibenberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 12.7.1972

Dekan	:	Prof. Dr. K. Jacobs
Erstberichterstatter	:	Prof. Dr. J. Christiansen
Zweitberichterstatter	:	Prof. Dr. E. Mollwo

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Vakuumapparatur	3
2.1 Gesamtaufbau	3
2.2 Strahlerzeugungssystem	3
2.3 Dissoziationsgrad des Strahls	7
2.4 Streukammer	10
2.4.1 Aufbau	11
2.4.2 Restgasspektrum	11
2.4.3 Streuflächenhalterung	13
2.4.4 Detektorhalterung	15
2.4.5 Temperaturstabilisierung	15
3. Detektor	17
3.1 Allgemeines	17
3.2 Grundlagen	18
3.3 ZnO-Einkristall	23
3.4 Meßverfahren	25
3.5 Eichung, Nachweisgrenze	30
3.6 Vergleich der Anzeigeempfindlichkeit für O_1 , H_1 und O_2	33
4. Die LiF-Streufäche	37
4.1 Kristallstruktur	37
4.2 Präparation	38
5. Meßergebnisse	40
5.1 Winkelverteilungen $O_1 \rightarrow LiF$	40
5.2 Kontrolle der LiF-Oberfläche mit Beugung	50

5.3	Kontrolle der LiF-Oberfläche mittels gebundener Zustände im Oberflächenpotential	52
6.	Diskussion	57
6.1	Isotrop gestreuter Anteil	57
6.1.1	Der Adsorptions-Desorptions-Prozeß	58
6.1.2	Vergleich mit anderen Streuexperimenten	60
6.1.2.1	Streuung von atomarem Sauerstoff an anderen Oberflächen	61
6.1.2.2	Streuung anderer Gase an LiF	62
6.1.3	Adsorptionstheorie	67
6.2	Direkt gestreuter Anteil	74
6.2.1	Separation vom isotropen Anteil	74
6.2.2	Form des direkten Peaks	78
6.2.3	Verschiebung des Maximums	83
7.	Hard-Cubes-Model	85
7.1	Beschreibung des Modells	85
7.2	Anwendung auf die Meßergebnisse	91
8.	Soft-Cubes-Model	97
8.1	Beschreibung des Modells	97
8.2	Rechenprogramm	101
8.3	Anwendung auf die Meßwerte	102
9.	Zusammenfassung	108
	Literatur	111

1. Einleitung

Die Untersuchung von Festkörperoberflächen durch Streuung thermischer Atome begann in den Jahren um 1930. Damals wollte man die Wellennatur bewegter Teilchen auch an Gasatomen und -molekülen nachweisen und verwendete Alkalihalogenidkristalle als Reflexionsgitter (1). Bei diesen Arbeiten gelang auch der Nachweis gebundener Zustände im Oberflächenpotential (2).

Nach einer längeren Pause gewinnt seit etwa 1957 das Gebiet der Oberflächenphysik, das sich mit Streuung neutraler Teilchen befaßt, zunehmend an Bedeutung.

Das ist zu einem gewissen Teil auch auf die weiterentwickelte Vakuumtechnik zurückzuführen, die es ermöglicht, reproduzierbare Oberflächen zu erzeugen und über mehrere Stunden hinweg stabil zu halten.

Die jetzige Zielsetzung ist jedoch ein besseres Verständnis der Gas-Oberflächen-Wechselwirkung. Man hofft, damit unter anderem auch technische Fragen besser verstehen zu können, die auf ganz verschiedenen Gebieten entstehen, wie z. B. die Abbremsung von Satelliten,

Aufheizung schnellfliegender Flugzeuge, chemische Katalyse, Korrosion oder Halbleitertechnologie.

Bei einem Oberflächenstreuexperiment wird im allgemeinen ein Strahl bestimmter Winkel- und Energieverteilung an einer Oberfläche gestreut. Meßgröße ist die Winkelverteilung der Flußdichte - manchmal auch der Energie - der gestreuten Teilchen.

Je nach gewählten Versuchsbedingungen kann man aus der Analyse der Meßdaten Informationen über Verweilzeit auf der Oberfläche, Potential, Struktur oder Phononenspektrum der Oberfläche, Rekombinations- bzw. Reaktionsrate oder ähnliche Fragen gewinnen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Streuverhalten von atomarem Sauerstoff an LiF. Durch Vergleich mit anderen Gasen, insbesondere Ne, wird der Einfluß der elektronischen Struktur auf das Streuverhalten diskutiert. Darüberhinaus werden auf Grund von Modellvorstellungen Kenngrößen des Oberflächenpotentials berechnet, nämlich die Tiefe des anziehenden, sowie die Steilheit des abstoßenden Teils des Potentials.

2. Vakuumapparatur

2.1 Gesamtaufbau

Die Apparatur gliedert sich in Strahlerzeugungssystem und Streukammer. Durch zwei differentielle Pumpstufen wird ein thermischer Atomstrahl erzeugt. In der Streukammer wird der Strahl an einer Einkristalloberfläche gestreut, und die gestreute Flußdichte mit einem Halbleiterdetektor gemessen.

Fig. 1 zeigt das Schema der Apparatur. Die wichtigsten Betriebswerte sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Bilder 2 und 3 geben einen Überblick über den Gesamtaufbau. Alle Pumpstufen sind mit 500 l/sec - Öldiffusionspumpen ausgestattet. Die Pumpstufe I wird direkt, die Stufen II und III über eine weitere (100 l/sec) Öldiffusionspumpe von einer 32 m³/h Vorpumpe versorgt.

2.2 Strahlerzeugungssystem

In einer Entladungsröhre aus Pyrex- bzw. Quarzglas wird molekularer Sauerstoff in einer Hochfrequenzentladung dissoziiert. Die Temperatur der Entladungsröhre wird durch Preßluftkühlung auf Zimmertemperatur gehalten.

30 mm hinter der Entladungsrohröffnung befindet sich die erste Blende. Sie ist mit einem elektromagnetischen Shutter verschließbar. Nach der Blende folgt ein magnetischer Quadrupol, der für andere Zwecke in die Apparatur eingebaut wurde. Er kann jedoch dazu verwendet werden, den Atomstrahl zu fokussieren und damit die Strahlintensität in der Streukammer zu erhöhen.

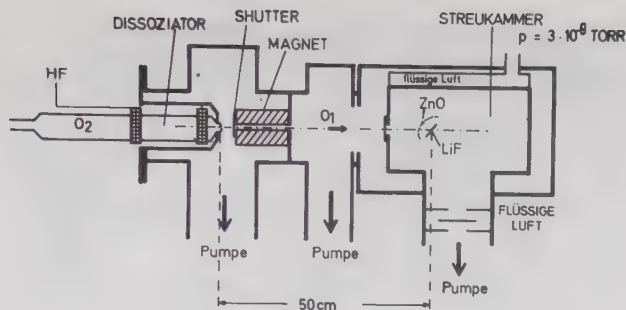


Fig. 1 Schema der Vakuumapparatur

Tab. 1 Die wichtigsten Betriebsdaten der Apparatur.
Druckwerte in Klammern : Shutter geöffnet.

P_0 (Ofen)	1 Torr (variabel)
P_1 (Pumpraum I)	$3 \cdot 10^{-4}$ Torr
P_2 (Pumpraum II)	$5 \cdot 10^{-7}$ ($3 \cdot 10^{-6}$) Torr
P_3 (Streukammer)	$3 \cdot 10^{-9}$ (10^{-8}) Torr
Sendeleistung, Input	400 W (variabel)
Sendefrequenz	22,5 MHz
Entladungsrohröffnung	1,5 mm ϕ
1. Blende	2 mm ϕ durch Shutter ver-
2. Blende	2,3 mm ϕ schließbar
Quadrupolstrom	200 A entspr. 0,7 kOe/mm
Strahlintensität am Ort der Streufläche	ca. $5 \cdot 10^{14}$ Atome $\cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
Strahldurchmesser	2,5 mm
Winkeldivergenz des Strahls	$0,14^\circ$ (ohne Quadrupol)
Halbwertsbreite des Strahls	$4,4^\circ$ (als Drehwinkel des De- tektors)

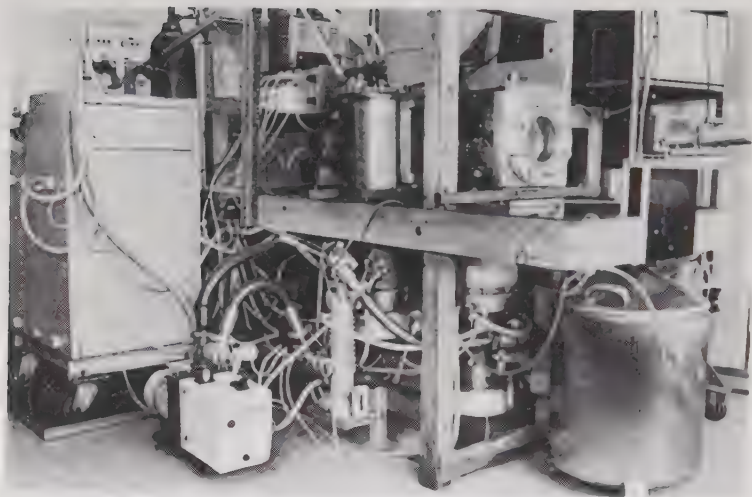


Bild 2 Blick auf die Apparatur. Die Streukammer ist geöffnet.

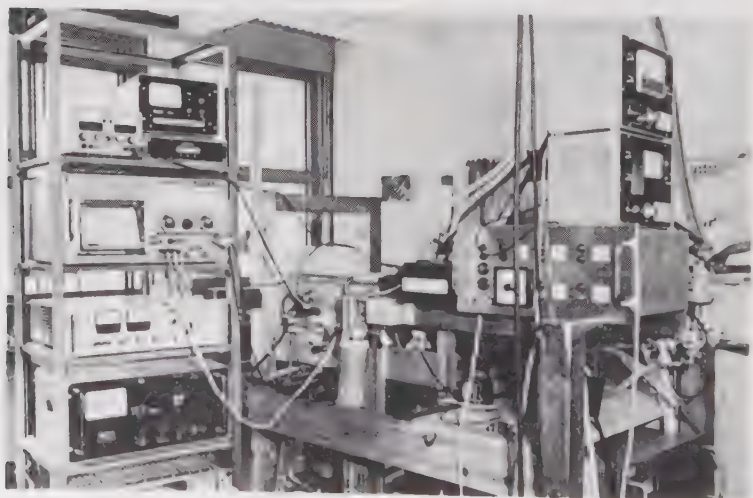


Bild 3 Die Apparatur von der Bedienungsseite aus gesehen.

2.3 Dissoziationsgrad des Strahls

Der Dissoziationsgrad des Strahls wurde mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMG 111, Fa. Balzers) untersucht. Die Elektronenstoß-Ionenquelle eines solchen Spektrometers hat die Eigenschaft, Moleküle dissoziativ zu ionisieren, also O_2 mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit als Masse 16 anzuzeigen ($k_{32,16}$). Außerdem wird der Atomstrahl im Spektrometer, wenn er auf die Wand trifft und rekombiniert, zu einem gewissen Bruchteil als O_2 angezeigt.

Es ergeben sich insgesamt fünf Unbekannte:

Dissoziationsgrad D, Rekombinationswahrscheinlichkeit und die Nachweisempfindlichkeiten k_{32} , k_{16} und $k_{32,16}$.

Die fünf Unbekannten ergeben ein Gleichungssystem, das durch sechs Messungen überbestimmt wird. Die Meßgrößen sind die Signale der Massen 16 und 32 bei

Entladung aus und Entladung ein, jeweils bei den Stromstärken

0; 200 A; 500 A im Quadrupolmagneten.

Der Untergrund wurde durch das Shutter auf-zu-Verhältnis bestimmt; die Fokussierungswirkung für atomaren und molekularen Sauerstoff wurde getrennt gemessen (Fig. 4).

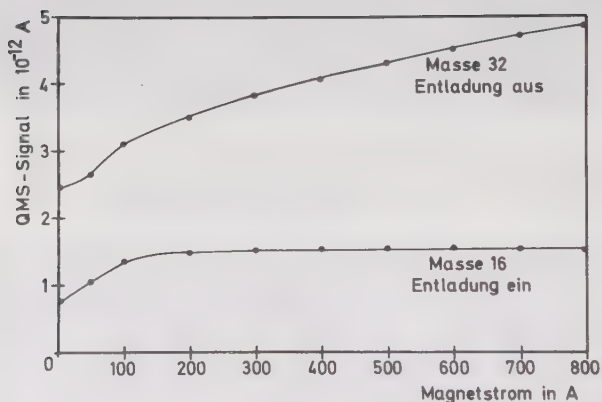


Fig. 4 Fokussierungswirkung des magnetischen Quadrupols. 400 A entsprechen etwa 1,3 kOe/mm

Damit ergab sich der Dissoziationsgrad zu

$$D = (17 \pm 2) \% \text{ (Sauerstoffstrahl)}$$

Der Fehler wurde mit Hilfe der redundanten 6. Messung abgeschätzt.

Nach dem gleichen Verfahren wurde auch der Dissoziationsgrad des Wasserstoffatomstrahls und eines gemischten Strahls aus Wasserstoff und Sauerstoff bestimmt. Die dabei auftretenden Koeffizienten der Anzeigewahrscheinlichkeit sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Masse	H	H ₂	O	H ₂ O	O ₂
1	$k_1=2,70$	$k_{2,1}=0,14$	---	$k_{18,1}=0,157x$	---
2	---	$k_2 = 6,76$	---	$k_{18,2}=0$	---
16	---	---	$k_{16}=1,10$	$k_{18,16}=0,08x$	$k_{32,16}=0,15$
18	---	---	---	$k_{18} = x$	---
32	---	---	---	---	$k_{32} = 1,09$

Tab. 2 Anzeigewahrscheinlichkeit für ein Gas der Massenzahl n als Signal bei der Masse m .

($k_{n,m}$ in 10^{-4} A/Torr)

Die Werte gelten für gerichteten Strahl in Achsenrichtung des Spektrometers; k_{18} wurde nicht bestimmt.

Es zeigte sich, daß der Dissoziationsgrad des Wasserstoffstrahles ziemlich unabhängig vom beigemischten Sauerstoffanteil war:

$$D = (68 \pm 5) \% \quad (\text{Wasserstoffstrahl})$$

Jedoch stieg der Dissoziationsgrad des Sauerstoffstrahls, wenn der Entladung Wasserstoff beigemischt wurde:

$$D = (55 \pm 5) \% \quad (\text{Sauerstoffstrahl mit mehr als } 5 \% \text{ Wasserstoff})$$

Der gemischte Strahl wurde insbesondere für die in Abschnitt [5.3] beschriebenen Messungen verwendet.

2.4 Streukammer

2.4.1 Aufbau

Die Streukammer ist als doppelwandige Vakuumkammer aufgebaut (Bild 5). Der Außenraum gehört zu Pumpstufe II, der Innenraum zu Pumpstufe III. Das hat zwei Vorteile: Man spart sich teure UHV-Durchführungen und -Sichtfenster; außerdem kann man die innere Kammer kühlen, um die Gasabgabe von den Wänden zu

reduzieren.

Die innere Kammer ist aus vernickelten Kupferplatten zusammengesetzt. Die Oberseite bildet eine VA-Kammer, die mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden kann (Fig.1). Damit kann man die Kammer auf ca. -130°C kühlen und den Restgasdruck von typ. $8 \cdot 10^{-9}$ auf $3 \cdot 10^{-9}$ Torr reduzieren.

2.4.2 Restgasspektrum

In Tab. 3 ist ein Restgasspektrum der Streukammer wiedergegeben. Die Kammer war etwa 3 Stunden bei 100°C ausgeheizt worden und hatte Zimmertemperatur. Der Druck betrug $P_3 = 6,5 \cdot 10^{-9}$ Torr.

Masse	1	2	17	18	28	32	44	Summe der anderen
Signal in 10^{-12}A	0,25	1,85	0,51	1,75	1,90	0,20	0,37	ca.0,4
Ursprung (geschätzt)	H_2O	H_2	H_2O	H_2O	CO, N_2	O_2	CO_2	Öl usw.

Tab. 3 Restgasverteilung der ungekühlten Streukammer bei einem Gesamtdruck von $6,5 \cdot 10^{-9}$ Torr.

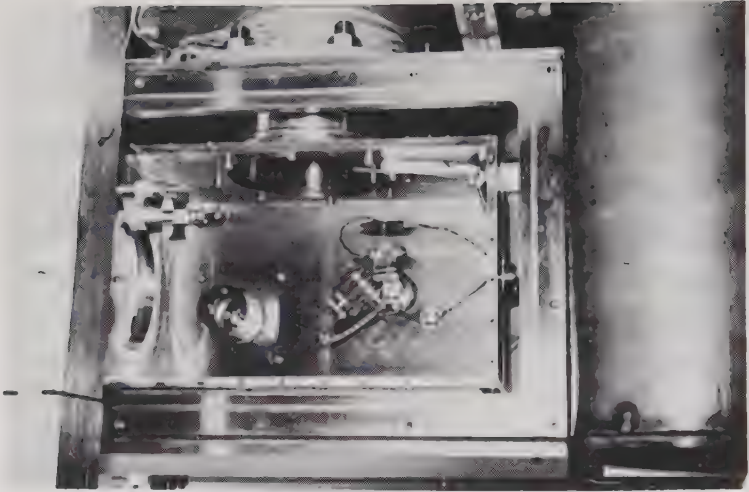


Bild 5 Blick in die geöffnete Streukammer

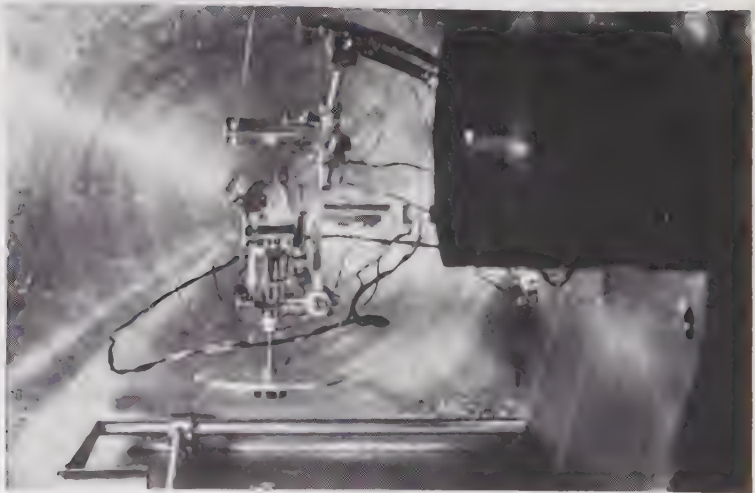


Bild 6 Blick durch das äußere und innere Sichtfenster in die Streukammer. Die LiF-Streufäche und der Detektorhalter ist zu erkennen. Eine waagrecht liegende Schlitzblende ist eingebaut. Blickrichtung gegen die Strahlrichtung. (Rechts vorne: Abschirmung der Ionisationsmanometerrohre)

Die absolute Größe der Partialdruckkomponenten müßte aus den Massensignalen und den zugehörigen Anzeige-wahrscheinlichkeiten errechnet werden. Darauf wurde verzichtet.

Bei Kammerkühlung auf -130°C reduzieren sich die Öl-peaks und sinken größtenteils unter die Nachweis-grenze. Die Wasserpeaks reduzieren sich ebenfalls, während die übrigen Peaks nur geringe Änderung zei-gen.

Die erreichten Werte von Restgasdruck und -zusammen-setzung genügen, um eine durch Ausheizen gereinigte LiF-Oberfläche über mehr als 10 Stunden hinweg frei von merklicher Kontamination zu halten.

2.4.3 Streuflächenhalterung

Die Streuflächenhalterung ist an einer Drehachse so montiert, daß man von außen den Einfallswinkel θ_i und einen Rotationswinkel γ um die Streuflächennormale einstellen kann. Die Drehung um die Streuflächennor-male erfolgt mit einer Dreh-Schiebe-Durchführung, die an einem kleinen Dreharm angreift (Bilder 6 und 7).

Bei gekühlter Kammer läßt sich die Streuflächen-
temperatur T_{SP} zwischen 250 k und 700 k einstellen.

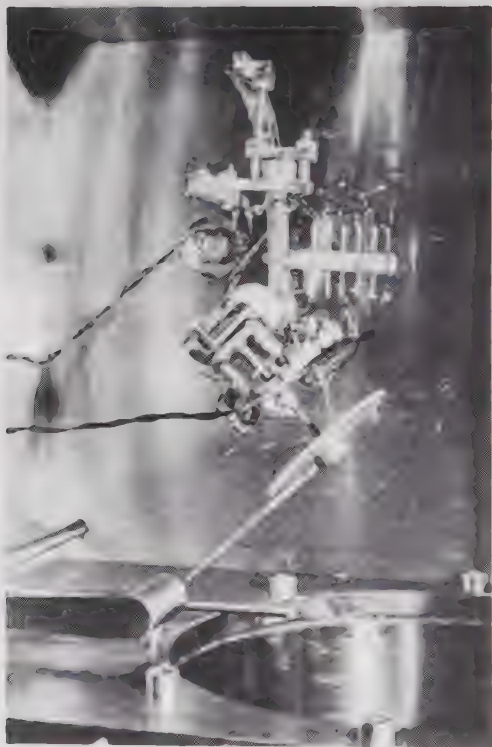


Bild 7 Streuflächen- und Detektorhalter von der Seite
gesehen. Die Dreh-Schiebedurchführung (unten)
und der Drehsarm am Streuflächenhalter zur
Drehung um die Streuflächennormale ist zu er-
kennen.

2.4.4 Detektorhalterung

Die Detektorhalterung erlaubt, den Detektor in der Einfallsebene um beliebige Winkel zu drehen. Die Einfallsebene ist die Ebene, die von Strahlrichtung und Streuflächennormale aufgespannt wird. Auch Positionen außerhalb der Einfallsebene sind einstellbar, indem der Detektor mit der Dreh-Schiebedurchführung auf seiner bogenförmigen Halterung (Bilder 6 und 7) verschoben wird. Er beschreibt dann einen Kreisbogen um das Streuzentrum in einer Ebene, die senkrecht zur Einfallsebene steht (Winkel ϕ).

2.4.5 Temperaturstabilisierung

Da der Detektor, ein ZnO-Einkristall (siehe Abschnitt [3]), temperaturabhängig ist, wurde der Detektorhalter temperaturstabilisiert. Die Stabilisierung besteht aus einem Cu-Konst.-Thermoelement, einem Si-Transistor als Heizelement (TO 5-Gehäuse) und einem Regelkreis.

Der Regelkreis ist mit einem temperaturstabilisierten Operationsverstärker (SG 727, Fa. Fairchild) aufgebaut, um eine Regelgenauigkeit von besser als $\pm 1^{\circ}\text{C}$ zu erreichen, was im vorliegenden Falle ausreicht.

Der HF-Entladungs-Sender würde ohne Vorsichtsmaßnahmen stören. Die eingefangene Streustrahlung hat eine Amplitude von einigen Volt, während die Thermospannung nur $40 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ beträgt. Deshalb ist der Regelkreis mit Filtern geschützt.

3. Detektor

3.1. Allgemeines

Als Detektoren für thermische Neutralteilchen im Intensitätsbereich von 10^{14} bis 10^{11} Teilchen. $\text{sec}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ kennt man bisher:

- a) Massenspektrometer
- b) Staurohr mit Ionisationsmanometerrohre
- c) Bolometer
- d) Langmuir-Taylor-Detektor
- e) ZnO-Halbleiterdetektor

Jeder der angeführten Detektortypen hat Vorteile, aber auch Nachteile. So ist das Massenspektrometer empfindlich und massenselektiv, jedoch sind auch die kleinsten von ihnen noch räumlich sehr ausgedehnt. Außerdem hat es die Eigenschaft, daß es Moleküle dissoziiert und z. B. Masse 16 anzeigt, wenn O_2 oder H_2O vorhanden ist.

Das Staurohr ist nicht selektiv und außerdem kaum bei chemisch aktiven Teilchen anzuwenden.

Das Bolometer (3) ist sehr empfindlich, benötigt aber

einen Kryostaten und wird von Licht- und Wärmestrahlung gestört.

Der Langmuir-Taylor-Detektor ist sehr empfindlich, aber nur für Alkalimetalle geeignet.

Der ZnO-Detektor (4) ist klein und handlich, erlaubt sehr gute Winkelauflösung und ist selektiv. Er wurde aber bisher nur bei atomarem Wasserstoff verwendet.

Daher erschien es wünschenswert, den ZnO-Einkristall auch als Detektor für atomaren Sauerstoff einzusetzen. Es gelang, das bisher nur für Wasserstoff verwendete Verfahren - Registrierung der Leitfähigkeitsänderung und Regenerieren durch Ausheizen - auch auf atomaren Sauerstoff auszudehnen.

3.2. Grundlagen

Die Adsorption von Atomen und Molekülen auf der Oberfläche von Halbleitern beeinflusst die elektrische Leitfähigkeit, wenn die adsorbierten Teilchen als Donatoren oder Akzeptoren wirken

Bei n-leitenden Halbleitern, wie z. B. ZnO, wird die Oberflächenleitfähigkeit erhöht, wenn Donatoren eine Anreicherungsrandschicht bilden. Andererseits erniedrigt sich die Leitfähigkeit, wenn Akzeptoren eine Verarmungsrandschicht bilden. Die Verhältnisse sind bei einem Halbleiter vom p-Typ umgekehrt. Das ist seit langem bekannt und wurde im Falle des ZnO für H (Donator) und O₂ (Akzeptor) experimentell bestätigt (5).

Während sich die Oberflächenleitfähigkeit und damit die Gesamtleitfähigkeit eines ZnO-Einkristalls relativ stark ändert, wenn atomarer Wasserstoff chemisorbiert wird, ist diese Leitfähigkeitsänderung mit molekularem Sauerstoff nur schwach.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gefunden, daß die Leitfähigkeitsänderung mit atomarem Sauerstoff um zwei bis drei Größenordnungen stärker ist als mit molekularem Sauerstoff und dem mit H erreichten Wert etwa gleichkommt, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen.

Der Mechanismus der Leitfähigkeitsänderung wird nun näher beschrieben:

Man kann sich die Gesamtleitfähigkeit eines Halbleiters zerlegt denken in zwei Anteile, nämlich Volumenleitfähigkeit $\tilde{\sigma}_v$ und Oberflächenleitfähigkeit $\tilde{\sigma}_s$, die elektrisch parallel geschaltet sind:

$$\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}_v + \tilde{\sigma}_s \quad (3.1)$$

Die Volumenleitfähigkeit $\tilde{\sigma}_v$ läßt sich durch Oberflächeneffekte nicht beeinflussen und wird im Folgenden als temperaturabhängig, aber ansonsten konstant angesehen.

Die Oberflächenleitfähigkeit $\tilde{\sigma}_s$ ist bei den hier verwendeten Einkristallen so groß, daß sie die Gesamtleitfähigkeit im untersuchten Temperaturbereich entscheidend mitbestimmt (dadurch kann die Leitfähigkeitsänderung vergleichbar mit der Gesamtleitfähigkeit werden).

Da ZnO n-leitend ist, wird die Oberflächenleitfähigkeit von Donatoren hervorgerufen. Es gilt :

$$\tilde{\sigma}_s = e \mu v \quad (3.2)$$

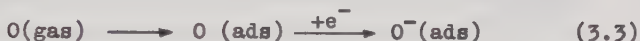
mit

e = Elementarladung = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C

μ = Elektronenbeweglichkeit in ZnO $\approx 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

v = Oberflächendichte der freien Ladungsträger

Gelangt nun atomarer Sauerstoff auf den ZnO-Kristall, so läuft auf der Oberfläche etwa folgender Chemisorptionsprozeß ab:



Dadurch verringert sich die Zahl der freien Elektronen, und die Randschicht verarmt an Ladungsträgern.

Ein Zusammenhang zwischen ϵ_s und der Anzahl der auf den Kristall treffenden Atome ergibt sich aus folgender Überlegung:

Wir betrachten den Kristall zur Zeit $t=0$; zu diesem Zeitpunkt beginnen die Atome die Oberfläche zu treffen. N sei die Flußdichte ($\text{Atome} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$). Davon wird der Bruchteil kN chemisorbiert und bindet jeweils ein Elektron.⁺) Die Zunahme der chemisorbierten Atome ist dann gleich der Abnahme der freien Ladungsträger:

$$kN = -dv/dt \quad (3.4)$$

+) Der Ladungszustand ist noch nicht sicher geklärt (siehe dazu auch (9) bis (14)). Er spielt jedoch in diesem Falle eine untergeordnete Rolle.

Aus Gleichung (3.2) und (3.4) erhalten wir die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit zur Zeit $t = 0$:

$$\left(\frac{d\sigma_s}{dt}\right)_{t=0} = -e \mu k N \quad (3.5)$$

Wenn wir $d\sigma_v/dt = 0$ annehmen, d. h. konstante Temperatur, so erhalten wir aus (3.1) und (3.5) für die Gesamtleitfähigkeit:

$$\left(\frac{d}{dt}\right)_{t=0} = -e \mu k N = - \text{const. } N \quad (3.6)$$

Gleichung (3.6) gilt nur für $t \approx 0$. Nach einiger Zeit beginnen die chemisorbierten Atome zu rekombinieren, oder die Randschicht beginnt an Ladungsträgern zu verarmen, sodaß sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, Das stört jedoch nicht, da $d\sigma/dt$ am Anfang des Beschußes am größten ist und das Maximum als Meßsignal genommen wird. Nur wenn die Flußdichte N so groß ist, daß Sättigung bereits innerhalb der Einstellzeit des angeschlossenen Schreibers erreicht wird, ergibt sich eine Abweichung von der Linearität (siehe Eichkurve in Abschnitt [3.5.]).

3.3 ZnO-Einkristall

Die hier verwendeten Einkristalle sind Nadeln von etwa 0,2 bis 0,4 mm Durchmesser und 10 mm Länge. Sie wurden vom Institut für Angewandte Physik, Erlangen, bezogen. Dort werden sie aus der Gasphase gezüchtet. Um die Gesamtleitfähigkeit in den gewünschten Bereich von 10^{-1} bis $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ zu bringen, werden sie mit Cu, manchmal auch mit Li dotiert.

Die Kristalle werden im Vakuum von beiden Seiten her so mit Gold bedampft, daß in der Mitte ein Fenster von etwa 1 mm Länge freibleibt, das die empfindliche Fläche bildet (Bild 8). Um beim Bedampfen gute ohmsche Kontakte zu erhalten, werden die Kristalle vorher mit Wasserstoffionen beschossen.

Die kontaktierten Kristalle werden dann nach dem Gesamtwiderstand aussortiert. Der Widerstand an Luft soll wegen der Regenerierbarkeit (siehe Abschnitt [3.4.]) zwischen 10 und 100 k Ω liegen.

Schließlich werden die Kristalle in Plastikhalter eingebaut und mit Anschlußdrähten versehen. Hierzu wird ein elek-

trisch leitender Klebstoff verwendet (Eccobond Silver Solder 56 C).

Wegen dieser Montageart darf die Vakuumkammer nicht über 120°C ausgeheizt werden. Zur Zeit sind jedoch Versuche mit keramischen Haltern und anderen Anschlußarten im Gange, um die Temperaturbeständigkeit auf 400°C zu erhöhen.

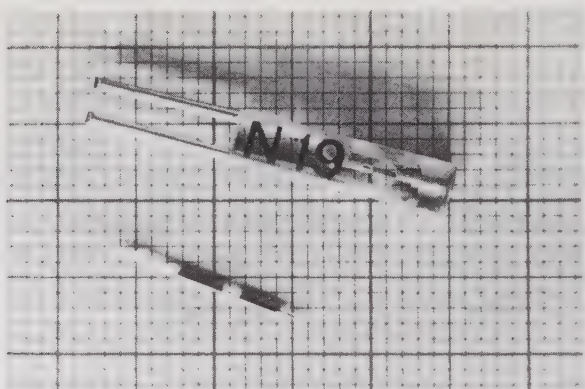


Bild 8 ZnO-Einkristall mit aufgedampften Gold-Kontakten. Darüber ein weiteres Exemplar im Halter eingebaut. (Maßstab 3:1, Millimeterpapier als Unterlage.)

3.4 Meßverfahren

Um aus der beobachteten Leitfähigkeitsänderung ein Meßverfahren zu machen, ist es unter anderem erforderlich, den ZnO-Kristall nach dem Meßvorgang wieder in den ursprünglichen Zustand zu bringen. Das gelingt, wie bei H, indem man einen kurzen Stromstoß durch den Kristall schickt und ihn damit aufheizt. Dadurch desorbiert der angelagerte Sauerstoff. Nach einer kurzen Abkühlpause ist der Kristall für einen neuen Meßvorgang bereit.

Zur Messung von atomarem Wasserstoff (4), (6) wurde bereits ein Gerät gebaut, das die notwendigen Vorgänge automatisch steuert. Es wurde hier übernommen, allerdings wurden gewisse Änderungen durchgeführt. So wurde der ganze Anzeigeverstärker mit integrierten Schaltungen neu aufgebaut.

Das Meßverfahren wird hier kurz geschildert. Eine ausführliche Beschreibung ist jedoch in der diesbezüglichen Veröffentlichung (7) zu finden. Das Blockschaltbild der Elektronik zeigt Fig. 9.

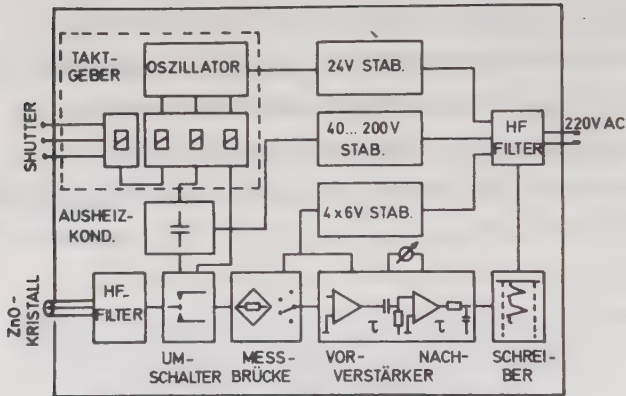


Fig. 9 . Blockschaltbild der Detektorelektronik

Der ZnO-Kristall ist, elektrisch gesehen, ein Teil einer Widerstandsbrücke. Die Diagonalspannung wird zur Null kompensiert. Ändert sich der Kristallwiderstand, z. B. durch Beschuß mit Sauerstoffatomen, so entsteht eine Diagonalspannung U_d . Sie wird verstärkt und elektronisch differenziert. Das differenzierte Signal

$$U_N \propto \frac{dU_d}{dt} \propto \frac{d\epsilon}{dt} \propto N \quad (3.7)$$

ist der Leitfähigkeitsänderung und wegen (3.6) der Flußdichte der ankommenden Atome proportional, solange noch keine Sättigungserscheinungen eintreten.

Die Signalspannung U_N wird auf einem eingebauten Schreiber registriert. Nach einer ausreichend langen Meßzeit (ca. 5 Sekunden) wird der Strahl mit dem elektromechanischen Shutter gestoppt, und der Kristall über Relais in einen Ausheizkreis geschaltet. Der Ausheizkreis besteht aus einem Kondensator, der auf die Ausheizspannung U_H aufgeladen ist und einer Drossel. Der Kondensator entlädt sich über Drossel und Kristallwiderstand. Der Kristall heizt sich durch die zugeführte Energie auf eine Temperatur auf, die mit U_H einstellbar ist. Dabei desorbiert der Sauerstoff von der Oberfläche. Der Kristall hat nun einige Sekunden Zeit, abzukühlen und wird dann wieder in die Meßbrücke geschaltet. Die Störungen beim Umschalten sind so gewählt, daß sie gegenüber dem Meßsignal entgegengesetzte Polarität haben und durch eine Diode abgeschnitten werden können.

Jetzt wird der Shutter wieder geöffnet, der Strahl wird freigegeben und ein neuer Meßwert wird geschrieben. Die gesamte Zykluszeit beträgt 18 Sekunden.

Man erhält so auf dem Schreiber eine Folge von Ausschlägen, deren Höhe die momentane Flußdichte der Atome wiedergibt.

Wenn man den Kristall in kleinen Schritten durch den Strahl hindurchbewegt, erhält man mit guter Auflösung ein Intensitätsprofil des Atomstrahls. Das Ergebnis ist zur Illustration in Fig. 11 gezeigt. Allerdings war hier die Blendenanordnung etwas verändert. Im Pumpraum II war eine Zahnscheibe mit einer Blende angebracht, wie sie zur Eichung (Abschnitt [3.5.]) verwendet wurde.

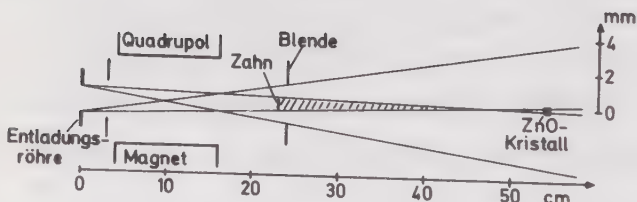


Fig. 10 Blendenanordnung, die bei Fig. 11 verwendet wurde.

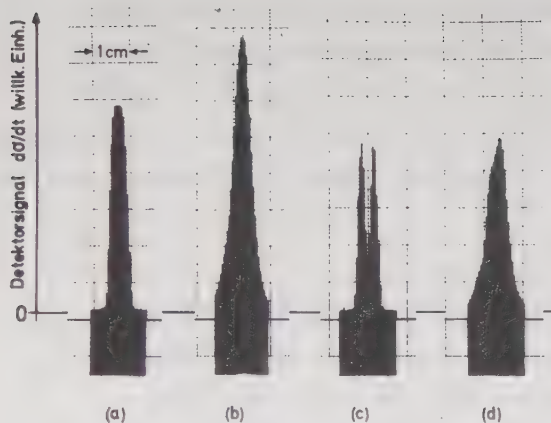


Fig. 11 Einige Strahlprofile, mit dem ZnO-Detektor aufgenommen (Kopie des Registrierstreifens)

- a) Strahl mit offener Blende
- b) wie a), jedoch mit eingeschaltetem Quadrupol
- c) Blende von einem Chopperzahn verdeckt
- d) wie c), jedoch mit eingeschaltetem Quadrupol

Die Geometrie ist in Fig. 10 skizziert. Man erkennt auf Fig. 11 c, daß der Strahl ohne Quadrupol vom Chopperzahn symmetrisch geteilt ist. Mit Quadrupol (11 d) ist der Strahl jedoch etwas assymetrisch, was zeigt, daß der Quadrupol nicht genau auf der optischen Achse sitzt.

3.5. Eichung, Nachweisgrenze

Um genaue Intensitätsvergleiche machen zu können, wurde eine Eichkurve aufgenommen. Ausgehend von der größten Intensität I_0 wurde die mittlere Intensität auf $\alpha = 3/4$ reduziert, indem aus dem Strahl mit einem Chopper $1/4$ der Intensität mechanisch abgefangen wurde.

Der neue Wert $I_1 = \alpha I_0$ wurde dann ohne Chopper reproduziert, indem der Einlaßdruck p_0 nachgestellt wurde. Daraus ergab sich mit Chopper der Wert $I_2 = \alpha^2 I_0$ usw. So wurde die Intensität schrittweise herabgesetzt, bis die Nachweisgrenze erreicht war.

Der Chopper ist eine schnell rotierende Scheibe mit Zähnen, die auf ein Flächenverhältnis Lücke/(Zahn + Lücke) $= \alpha = 3/4$ gearbeitet sind. Es wurde experimentell gezeigt, daß die Unstetigkeit des Strahls keinen Einfluß auf das Meßergebnis hat.

Der beste verwendete Kristall zeigte eine untere Grenze für reproduzierbare Messungen von

$$I_f = \alpha^{26} I_0 = (5,63 \cdot 10^{-4}) I_0 \quad (3.8)$$

Nimmt man für I_0 den mit anderen Methoden (vgl. weiter unten) auf $(5,7 \pm 1,4) \cdot 10^{14}$ Atome. $\text{sec}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ abgeschätzten Wert an, so ergibt sich I_f zu $(3,2 \pm 0,8) \cdot 10^{11}$ Atome. $\text{sec}^{-1}.\text{cm}^{-2}$.

Dieser untere Grenzwert liegt noch um den Faktor 3 über dem Rauschen. Bei einem Signal/Rausch-Verhältnis von 1 ergibt sich die Nachweisgrenze zu etwa 10^{11} Atomen. $\text{sec}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, das sind etwa $3 \cdot 10^8$ Atome. sec^{-1} auf der empfindlichen Fläche des Detektors von $0,3 \text{ mm}^2$.

Fig. 12 zeigt die Eichkurve. Die Krümmung bei höheren Intensitäten erfolgt durch Sättigungserscheinungen, die innerhalb der Ansprechzeit der Elektronik eintreten. Die Ansprechzeit ist gegeben durch die Zeitkonstante des Differenziergliedes $\tau = 0,33 \text{ sec}$ und die Einstellungsgeschwindigkeit des Schreibers.

Der Anfangswert I_0 ist nicht sehr genau. Er wurde gewonnen durch Vergleich mit dem H-Strahl in der gleichen Apparatur. Für H wurde die Strahlintensität mit dem Staurohr bestimmt (8). Die Absolutintensität ist für Winkelverteilungsmessungen auch nicht so interessant, überdies kann sie je nach Betriebsbedingungen der Apparatur um den Faktor 2 schwanken.

Jedoch ist das Verhältnis der einzelnen Meßpunkte zueinander sehr viel genauer. Hier liegt der geschätzte Meßfehler innerhalb der Größe der Meßpunkte.

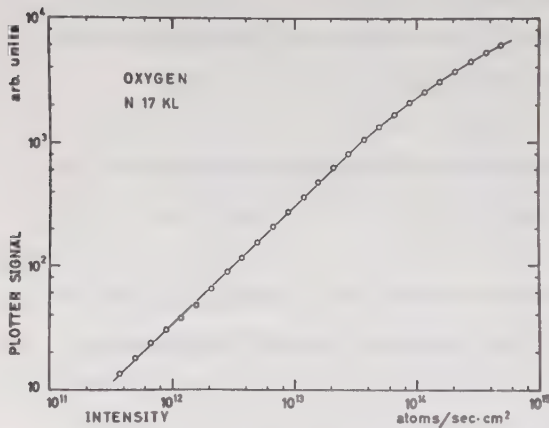


Fig. 12 Eichkurve des Kristalls N 17 KL für atomaren Sauerstoff. Signal des Schreibers als Funktion der auf den Kristall auftreffenden Atomstrahlintensität.

3.6. Vergleich der Anzeigeempfindlichkeit für atomaren Sauerstoff, atomaren Wasserstoff und molekularen Sauerstoff.

Es hat sich bei einigen ZnO Kristallen gezeigt, daß man den selben Kristall für atomaren Sauerstoff und atomaren Wasserstoff verwenden kann. Das wesentliche Kriterium ist die Regenerierbarkeit.

Wenn man in der Entladungsröhre Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt, benötigt der Kristall einige Zeit, damit sich die empfindliche Oberflächenschicht an das neue Gas "gewöhnt". Während dieser Umstellung muß i.A. die Ausheizspannung U_H erniedrigt werden. Danach ist die Empfindlichkeit für H_1 etwa so groß, wie vorher mit O_1 .⁺⁾

Bei den Winkelverteilungsmessungen wurde auch ein gemischter Strahl aus O_1 und H_1 benutzt, um die Reinheit der LiF-Kristalloberfläche zu untersuchen (siehe Abschnitt [5.3.]).

Daher wurde auch bei einem ZnO-Kristall - S 65 KD - das

⁺⁾ Der Index $_1$ wird hier verwendet, um darauf hinzuweisen, daß es sich um neutrale Atome im Grundzustand handelt, im Gegensatz zur allgemeinen Kennzeichnung des Elementes.

Meßsignal als Funktion verschiedener O_1 - H_1 -Partialdrucke aufgenommen. Um sicherzustellen, daß die beiden Atomsorten nicht bereits in der Entladungsröhre wieder rekombinieren und H_2O bilden, wurde der Strahl dabei mit dem Massenspektrometer überwacht. Das Ergebnis ist in Fig. 13 gezeigt.

Man erkennt, daß bei zunehmendem Sauerstoffanteil das Meßsignal sinkt, bis bei einem Anteil von ca. 55 % O_2 im Einlaßgas das Meßsignal durch Null gehen müßte. Das entspricht, wegen des unterschiedlichen Dissoziationsgrades, einem O_1 -Anteil im Strahl von $(50 \pm 10) \%$.

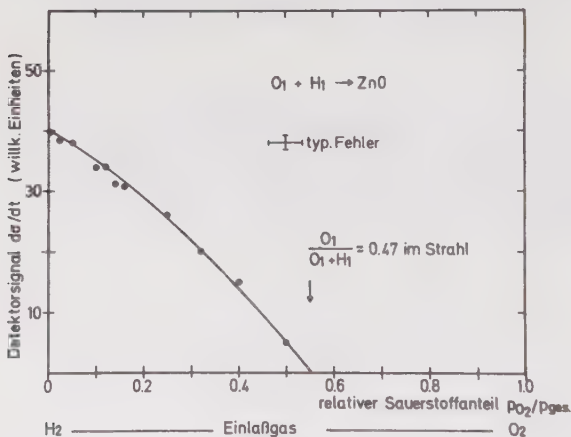


Fig. 13 Detektorsignal bei verschiedenen Strahlzusammensetzungen. Bei einem Sauerstoffanteil von etwa 55 % wird die Leitfähigkeitsänderung kompensiert.

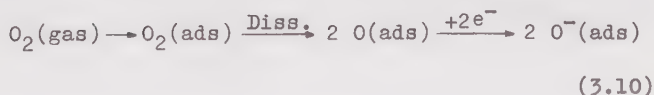
Gleiche Flußdichten von Sauerstoff- und Wasserstoffatomen kompensieren sich also innerhalb der Meßgenauigkeit. Der Kristall S 65 KD ist auf Wasserstoff geeicht und wird seit Jahren nur für Wasserstoff verwendet. Daher wurde der Sauerstoffanteil nicht weiter erhöht, um eventuelle irreversible Effekte zu vermeiden.

Wie in Abschnitt [3.1] bereits erwähnt, ist die Leitfähigkeitsänderung bei O_2 um den Faktor 10^2 bis 10^3 kleiner als bei O_1 . Dieser Faktor ist je nach Kristall-exemplar und Vorgeschichte verschieden. Besonders wenn ein Kristall einige Zeit mit O_1 betrieben wurde, sinkt das O_2 -Signal unter die Nachweisgrenze.

Bei O_2 -Beschuß sind zwei Reaktionsmechanismen denkbar:



oder:



Der Unterschied in der Leitfähigkeitsänderung kann entweder in einer erheblich kleineren Adsorptionswahr-

scheinlichkeit für O_2 gegenüber O_1 liegen, oder darin, daß im Falle der Gl. (3.10) die Dissoziationsenergie vom Kristall aufgebracht werden muß.

Diese Vorgänge wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht. Es sei hier auf die umfangreiche Literatur zu diesem Gebiet verwiesen, wovon (9) bis (14) einen Ausschnitt bilden. Dort wird unter anderem auch die Frage nach der Wertigkeit des adsorbierten Sauerstoffs - O_2^- , O^- oder O^{--} - diskutiert.

Da der ZnO-Detektor für Streumessungen eingesetzt wird, ist jedoch bemerkenswert, daß das Meßsignal auch von einem großen O_2 -Untergrund unbeeinflusst bleibt.

Untersuchungen von Myasnikow (13) an dünnen, polykristallinen ZnO-Schichten haben in neuerer Zeit ergeben, daß sich die Leitfähigkeit außer durch H_1 und O_1 auch durch andere chemisch aktive Stoffe, darunter organische Radikale, beeinflussen läßt. Daher besteht die Aussicht, daß sich das beschriebene Detektorsystem auf weitere interessante Gase anwenden lassen wird.

4. Die LiF-Streuefläche

4.1. Kristallstruktur

LiF hat kubisch-flächenzentrierte Gitterstruktur (Kochsalzgitter). Die Gitterkonstante beträgt $4,02 \text{ \AA}$ in $\langle 100 \rangle$ -Richtung bzw. $2,84 \text{ \AA}$ in $\langle 110 \rangle$ -Richtung, siehe Fig. 14. Das Radienverhältnis Li^+/F^- beträgt 0,57 (nach (15)), somit das Flächenverhältnis 0,34. Betrachtet man also eine (001)-LiF-Oberfläche senkrecht von oben, so nehmen die Lithiumionen 25 %, die Fluorionen 75 % der Fläche ein. Auf dieses Zahlenverhältnis wird bei der Bestimmung der Massenverhältnisses μ im Abschnitt [6.1.2.2.] zurückgegriffen.

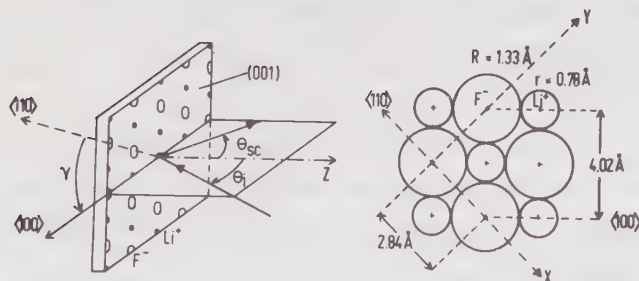


Fig. 14 Schematische Darstellung von LiF-Oberfläche und Streugeometrie

4.2 Präparation

Der LiF-Einkristall wurde als Block von 10x10x20 mm gekauft (Fa. Korth, Kiel). Nach Firmenangaben wurde er aus hochreinem Ausgangsmaterial im Schmelzziehverfahren hergestellt und anschließend gespalten.

Von dem Block wurde eine Scheibe von 2x10x20 mm abgespalten. Das geschah im Stickstoffstrom, unmittelbar vor dem Einbau. Die Montage erfolgte so, daß die frisch gespaltene (001)-Fläche als Streufläche wirkte. Sobald das Endvakuum erreicht war, wurde die LiF-Streufläche 2 Stunden lang auf 400°C ausgeheizt. Danach reflektierte sie einen Wasserstoffatomstrahl so, daß bei einer Streuflächentemperatur von $T_{SF} = 670 \text{ K}$ in der nullten Beugungsordnung etwa 40 % der einfallenden Intensität angezeigt werden. Dieser Punkt wird in Abschnitt [6] noch diskutiert.

Das Ausheizen wurde vor jeder Messung wiederholt. Auf diese Weise kann, wie auch die Wasserstoffatomstrahlungsmessungen (16) ergeben haben, eine reproduzierbare Oberfläche erzeugt werden, die für mehrere Stunden stabil ist. Es kann jedoch nicht ohne weiteres angenommen werden, daß die chemische Zusammensetzung der Oberfläche

die des Volumens ist. Ellipsometrische Untersuchungen (17) haben ergeben, daß die LiF-Oberfläche mehrere Monolagen H_2O trägt. Die Anzahl der Monolagen kann durch Ausheizen bis auf eine reduziert werden. Diese letzte Schicht ist jedoch stabil bis mindestens 770 K (Schmelzpunkt von LiF 1121 K). Die H_2O -Moleküle müssen jedoch epitaktisch auf die (001)-Unterlage aufgewachsen sein, da die Beugungsmessungen (16) gezeigt haben, daß an der Oberfläche die gleiche Struktur vorliegt, wie im Volumen.

Die Messungen, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden, sind also an einer Oberfläche gemacht worden, deren Struktur wohlbekannt ist und deren chemische Zusammensetzung mit einiger Wahrscheinlichkeit H_2O^+ , sicher aber während der ganzen Meßreihe die gleiche war.

+) Im Folgenden wird die Bezeichnung "Oberflächenatom" gebraucht anstelle von "Oberflächenmolekül", wenn durch diesen vereinfachten Sprachgebrauch keine Mißverständnisse entstehen können.

5. Meßergebnisse

Es wurden insgesamt folgende Meßreihen durchgeführt: Winkelverteilung der gestreuten Atome zwischen -90° und $+90^\circ$ bei Einfallswinkeln Θ_i zwischen 0° und 80° , sowie Streuflächentemperaturen T_{SF} zwischen 373 K und 643 K. Dabei lag entweder die $\langle 110 \rangle$ - oder die $\langle 100 \rangle$ -Richtung in der Streuebene, die von Strahlachse und Lot auf der Oberfläche aufgespannt wird (siehe Fig. 14), und der Detektor bewegte sich in der Streuebene.

Außerdem wurden einige Messungen mit dem Detektor außerhalb der Streuebene durchgeführt, sowie mit einem "gemischten" Strahl, der veränderliche Anteile von Sauerstoff- und Wasserstoffatomen enthält. Andere Atom- und Molekülsorten werden vom ZnO-Detektor nicht erfaßt und werden daher im Folgenden auch nicht diskutiert, es sei denn, sie bilden eine Adsorptionsschicht auf der LiF-Oberfläche.

5.1 Winkelverteilungen $O_1 \rightarrow LiF$

Zunächst wird die typische Form einer Winkelverteilung anhand eines Beispiels beschrieben. In Fig. 15 ist die Flußdichte der gestreuten Atome als Funktion des

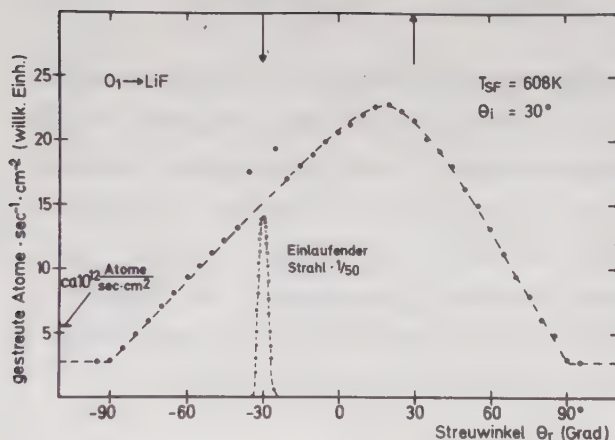


Fig. 15 Typische Winkelverteilung von atomarem Sauerstoff an LiF. Aufgetragen ist die Flußdichte der gestreuten Atome als Funktion des Reflexionswinkels θ_r in der Streuebene. Einfallswinkel $\theta_i = 30^\circ$, Oberflächentemperatur $T_{SF} = 608 \text{ K}$, $\langle 100 \rangle$ -Richtung in der Streuebene. Die Spiegelrichtung ist durch einen Pfeil angedeutet.

Streuwinkels aufgetragen. Alle Winkel werden vom Lot aus gezählt (Fig. 14) Die Richtung des einfallenden Strahls und die Spiegelrichtung sind durch Pfeile angedeutet. Man erkennt eine breite Verteilung, die

sich auch nach Rückwärtsrichtungen ($-90^\circ \leq \theta_r \leq 0^\circ$) erstreckt. Beugung wurde nicht beobachtet.

Der Untergrund an Sauerstoffatomen betrug typischerweise 10 bis 20 % der Flußdichte im Maximum. Er ist auf Mehrfachstreuung an den Kammer-Wänden zurückzuführen. Man erkennt auch ein Ansteigen des Signals im Bereich des einfallenden Strahls ($-40^\circ \leq \theta_r \leq -30^\circ$). Hier trifft der Strahl die Rückseite des Detektors. Zum Vergleich ist das Strahlprofil eingezeichnet (Detektorauflösung nicht berücksichtigt).

Solche Winkelverteilungen wurden bei Streuflächen-temperaturen $T_{SF} = 400\text{ K}$, 500 K und 608 K und Einfallswinkeln θ_i zwischen 0° und 80° in 10° -Schritten aufgenommen, Fig. 16, 17 und 18. Der Untergrund ist abgezogen und das Maximum jeder Kurve auf 1 normiert.

Auch bei $T_{SF} = 373\text{ K}$, 446 K und 643 K wurden Verteilungen gemessen, jedoch mit größerer Schrittweite. Die Kurven sind in Übereinstimmung mit den übrigen und werden hier nicht gezeigt.

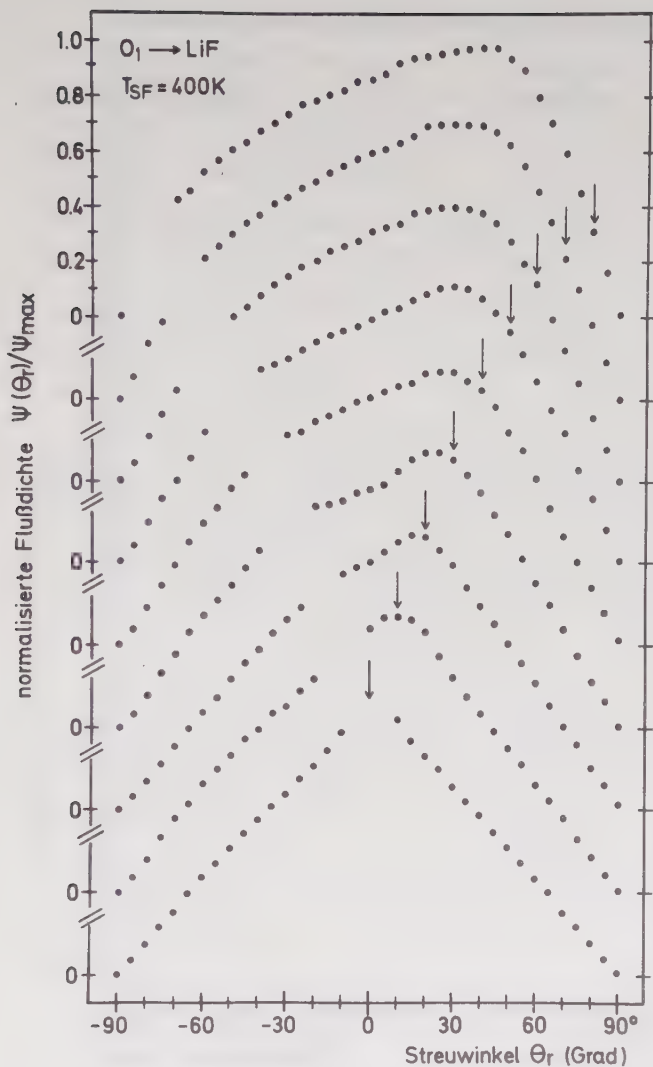


Fig. 16 Winkelverteilungen von atomaren Sauerstoff an (001)-LiF. Einfallswinkel Θ_i in 10° Schritten steigend. $T_{SF} = 400$ K. Das Maximum jeder Verteilung ist auf 1 normiert.

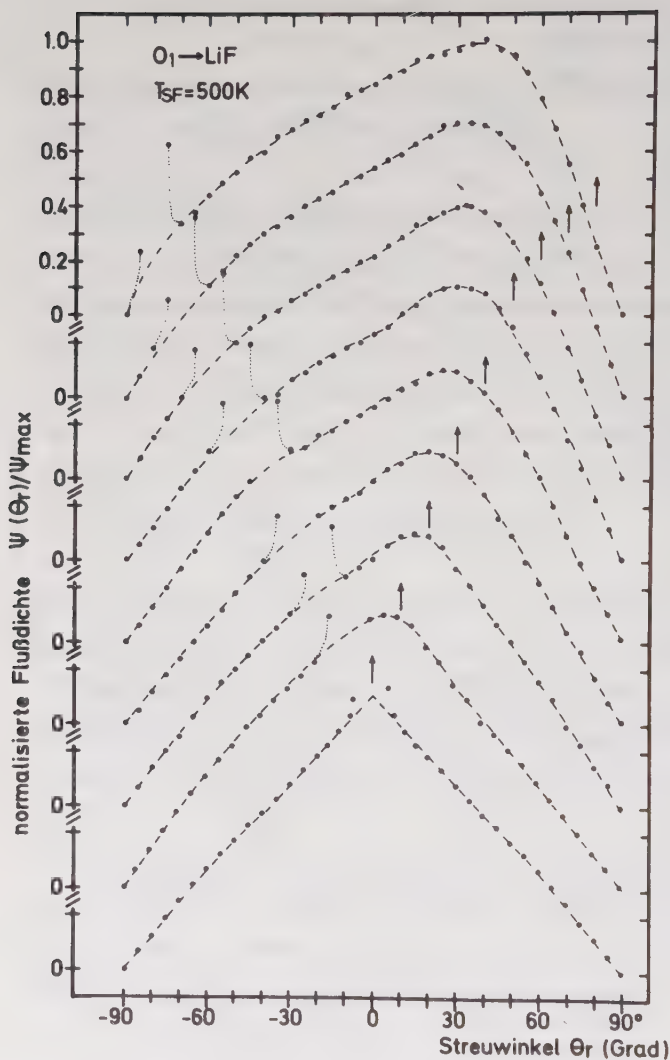


Fig. 17 Winkelverteilung von atomarem Sauerstoff an LiF. $T_{SF} = 500 K$, sonst wie Fig. 16. Der einfallende Strahl ist durch punktierte Linien angedeutet.

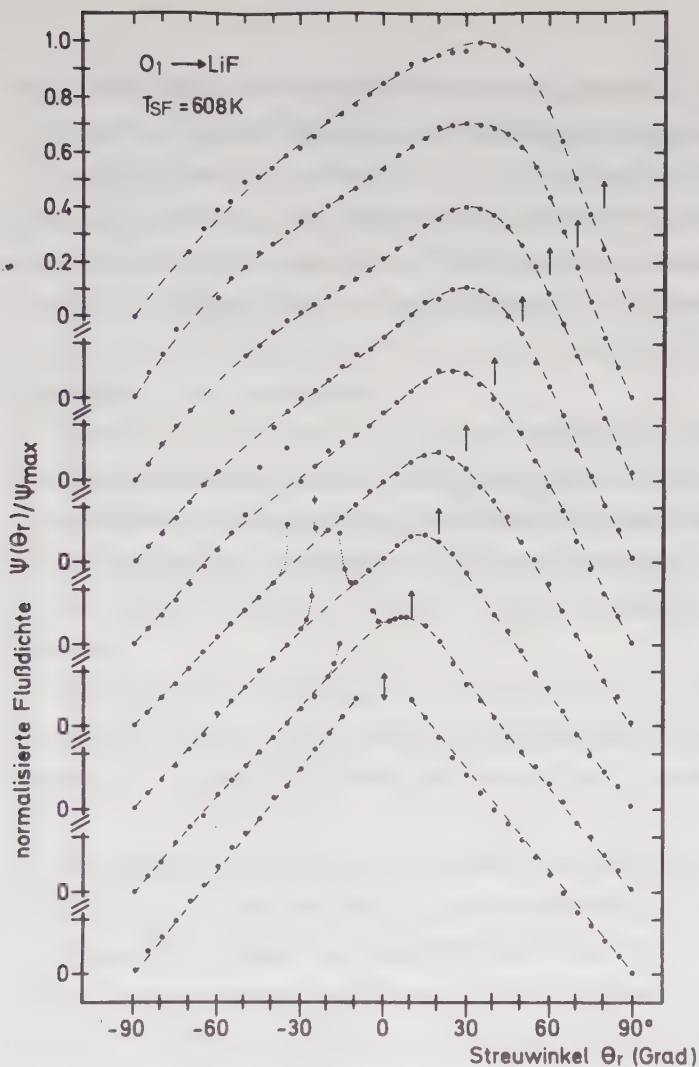


Fig. 18 Winkelverteilung von atomarem Sauerstoff an LiF. $T_{SF} = 608 K$, sonst wie Fig. 16.

Um die Abhängigkeit der Verteilungen von der Kristallorientierung zu untersuchen, wurde bei $\theta_i = 0^\circ$ der LiF-Kristall um eine Achse senkrecht zur Oberfläche gedreht. Dadurch lagen verschiedene Kristallorientierungen, von $\langle 110 \rangle$ bis $\langle 100 \rangle$ in der Detektorebene. Innerhalb der Meßgenauigkeit (0,5 %) zeigte sich keine Änderung.

Die Winkelverteilungen (Fig. 16 bis 18) sind durchwegs recht breit und lassen einen großen Anteil von isotroper Streuung vermuten (cos-Anteil). Daher wurden auch zwei Messungen außerhalb der Einfallsebene durchgeführt.

Bei mittleren Werten von Streuflächentemperatur und Einfallswinkel ($T_{SF} = 500 \text{ K}$, $\theta_i = 60^\circ$) wurde der ZnO-Kristall ins Maximum der Verteilung gebracht ($\theta_r = 30^\circ$).

Dann wurde der ZnO-Kristall auf dem bügelförmigen Halter, auf dem er befestigt ist, verschoben. Das geschah mit Hilfe der Dreh-Schiebedurchführung. Auf diese Weise bewegte sich der Detektor auf einem Kreisbogen um das Streuzentrum, und zwar in einer Ebene, die auf der Einfallsebene senkrecht steht.

Die Auslenkung aus der Streuebene heraus von maximal $\phi = 23^\circ$ wurde von außen über ein Fernrohr abgelesen.

In Fig. 19 a ist die Verteilung senkrecht zur Streuebene (out of plane) zusammen mit der Verteilung in der Streuebene aufgezeichnet. Man erkennt, daß die out-of-plane-Verteilung ähnlich breit ist, wie die Verteilung in der Streuebene.

Es wurden auch Verteilungen in einer Ebene parallel zur Streuebene gemessen. Diese sind insgesamt etwas kleiner, zeigen sonst aber innerhalb der Meßgenauigkeit keinen Unterschied zu den Verteilungen in der Streuebene.

Mit diesen Ergebnissen kann man folgende Zerlegung vornehmen:

Man geht aus von der Überlegung, daß ein Gasatom seine Orientierung verliert, wenn es einige Zeit auf der Oberfläche sitzen bleibt. Wenn es irgendwann, etwa durch Phononenabsorption, die Oberfläche verläßt, geht es in eine cos-Verteilung. Der Rest muß dann aus Atomen bestehen, die direkt gestreut wurden, die also eine Zeit im Oberflächenpotential zubringen, die vergleichbar ist

mit der Flugzeit.

Deshalb wurden an die gemessenen Verteilungen $\cos$ -Verteilungen so angepaßt, daß die Differenz bei Rückwärtswinkeln minimal wurde. Der Überschuß in Vorwärtswinkeln gibt dann die direkt gestreuten Atome wieder. In Fig. 19 b ist ein Beispiel dazu zu sehen.

Die Abschätzung wird nun so durchgeführt, daß man für beide Anteile Rotationssymmetrie annimmt. Das ist für die $\cos$ -Verteilung per definitionem richtig, für den direkten Anteil wird es durch die Messung (Fig. 19 a) nahegelegt. Man integriert nun beide Verteilungen auf und erhält ($\theta_1 = 60^\circ$, $T_{SF} = 500$ K):

direkt gestreut	6,5 %
$\cos$ -Anteil	93,5 %

Der $\cos$ -Anteil ist auf den ersten Blick überraschend groß (etwa verglichen mit Ne, siehe Abschnitt [6.1.2.2]). Nimmt man an, daß der direkt gestreute Anteil nicht rotationssymmetrisch ist, erhöht sich der $\cos$ -Anteil noch.

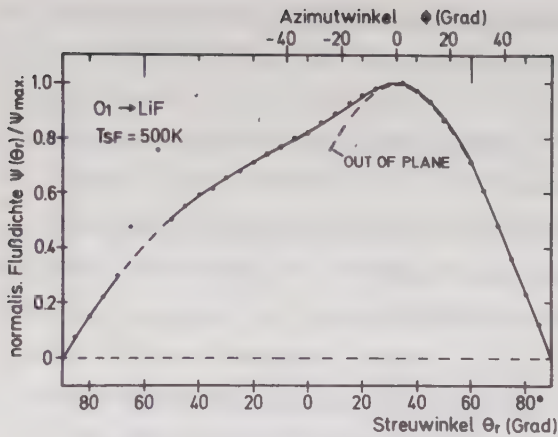


Fig. 19 a Winkelverteilung der gestreuten Atome bei $\theta_i = 60^\circ$. (—) in der Streuebene, (---) senkrecht dazu.

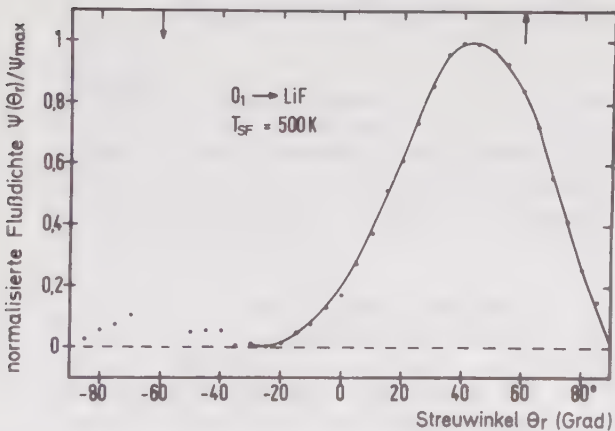


Fig. 19 b Winkelverteilung der gestreuten Atome in der Streuebene gemessen, cos-Verteilung abgezogen.

5.2. Kontrolle der LiF-Oberfläche mit Beugung

Man weiß, daß isotrope Verteilung bei kontaminierten oder sehr rauen Oberflächen auftreten kann. Deshalb wurde besondere Sorgfalt darauf verwendet, die Oberflächenstruktur zu untersuchen. Das geschah mit Beugung von Wasserstoffatomen.

Üblicherweise wird zwar für Oberflächenstrukturuntersuchung die Beugung langsamer Elektronen (LEED) verwendet; leider stand jedoch keine LEED-Apparatur zur Verfügung. Die Beugung von Atomen ist zwar etwas mühsamer, da man die Beugungskurve Punkt für Punkt aufnehmen muß, hat aber verschiedene Vorteile:

- i. Es wird nur die oberste Monolage erfaßt.
- ii. Thermische Atome sind sehr "oberflächen-schonend", man braucht keine Strukturveränderung (wie etwa bei schnellen Elektronen) zu befürchten.
- iii. Die thermische Bewegung der Oberflächenatome wird besser erfaßt.

Die Beugungsuntersuchung war sehr einfach. Es wurde nur das Sauerstoffeinlaßgas durch Wasserstoff ersetzt.

Für genauere Messung der Intensitätsverhältnisse wurde auch der ZnO-Kristall durch ein auf H_1 geeichtes Exemplar (S 65 KD) ersetzt, mit dem auch die Messungen von Ref. 16 gemacht wurden.

Das Ergebnis der Beugungsmessung ist in Fig. 20 zu sehen. Man erkennt eine deutlich ausgeprägte 1. Beugungsordnung, die aufgrund der Maxwellverteilung im Strahl aufgefächert ist. Hierzu wurde der LiF-Kristall auf Zimmertemperatur gekühlt. Die nullte Beugungsordnung, die auch bei höheren Temperaturen gut zu sehen ist, wurde in Abschnitt [4] bereits erwähnt.

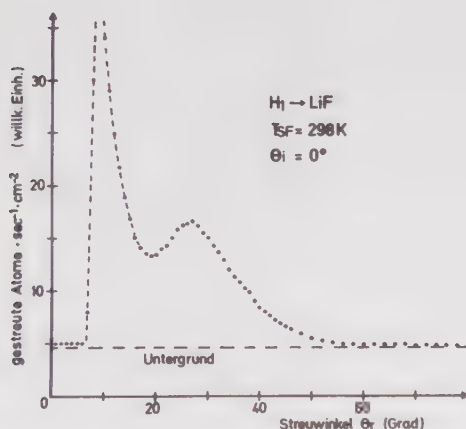


Fig. 20 Beugung von H_1 an LiF zur Kontrolle der Oberflächenbeschaffenheit. Der Untergrund entsteht durch Mehrfachreflexion an den Kammerwänden und ist hier nicht abgezogen.

Herr Hoinkes hat - mit anderer Zielsetzung - noch eine große Anzahl von Beugungsuntersuchungen durchgeführt, und zwar an den gleichen LiF-Exemplaren, die auch vom Autor verwendet wurden (16), (32). Aus der dabei gewonnenen Erfahrung kann gesagt werden, daß unter den gegebenen Verhältnissen die LiF-Oberfläche (oder eine epitaktische H_2O -Schicht) über Monate hinweg eine wohlgeordnete und reproduzierbare Oberflächenstruktur besitzt.

5.3. Kontrolle der LiF-Oberfläche mittels gebundener Zustände im Oberflächenpotential

Es ist denkbar, daß der Sauerstoffatomstrahl selbst die LiF-Oberfläche verändert. Dabei kann die Gitterordnung oder die chemische Zusammensetzung der Oberfläche oder beides verändert werden. Im ersten Falle würde die Periodizität des Oberflächenpotentials verändert werden, im zweiten Falle sogar die Tiefe.

Man hat nun mit dem Atomstrahl selbst ein wirkungsvolles Instrument zur Hand, um eine eventuelle Veränderung des Oberflächenpotentials zu untersuchen. Dazu wird die Lage der gebundenen Oberflächenzustän-

de verwendet, die H. Hoinkes beim System $H_1 \rightarrow LiF$ gefunden hat (16).

Der tiefste dieser Zustände ($n = 0$, $E_B = 12,3 \pm 0,3$ meV) äußert sich in der nullten Beugungsordnung in einem tiefen Intensitätsminimum, wenn der LiF-Kristall um die Flächennormale gedreht und damit die Übergangsbedingung eingestellt wird. Dieser Zustand ist leicht zu finden und zu verfolgen. Er wurde daher ausgewählt, um eine eventuelle Veränderung des Oberflächenpotentials zu untersuchen.

Dazu wurde in den Sauerstoffatomstrahl ein gewisser Anteil Wasserstoffatome gemischt, indem gleichzeitig Sauerstoff und Wasserstoff in die Entladungsröhre eingelassen wurde. Die Zusammensetzung des Strahls wurde mit dem Massenspektrometer kontrolliert, um sicher zu sein, daß nicht etwa Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser rekombinieren.

Der Einfallswinkel wurde zu $\theta_i = 70^\circ$ gewählt, weil hier der gebundene Zustand leicht zu beobachten ist. Der Detektor wurde in Spiegelrichtung gestellt ($\theta_r = 70^\circ$, $\phi = 0^\circ$).

Nun wurde der LiF-Kristall mit Hilfe der Dreh-Schiebe-

durchführung (siehe Bild 7) um seine Flächennormale gedreht und der eingestellte Winkel γ durch das Sichtfenster mit dem Fernrohr abgelesen. Der Winkel γ wird zwischen Einfallsebene und $\langle 110 \rangle$ -Richtung gemessen (siehe Fig. 14). Bei $\theta_i = 70^\circ$ tritt das Minimum, das den gebundenen Zustand anzeigt, bei $\gamma = \pm 10,5^\circ$ auf. Aus Symmetriegründen muß es symmetrisch zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung liegen.

Der gebundene Zustand mit $E_B = 12,3$ meV wurde nun zunächst mit reinem Wasserstoff reproduziert. Dann wurde mit steigenden Sauerstoffzugaben eine eventuelle Veränderung untersucht. Die Streuflächentemperatur wurde unter Zimmertemperatur gesenkt, um die Verweilzeit von O_1 (oder O_2) auf der Oberfläche möglichst zu erhöhen. Das Ergebnis ist in Fig. 21 aufgetragen.

Das Detektorsignal sinkt bei steigender Sauerstoffzugabe, da die Leitfähigkeitsänderung am ZnO-Kristall für beide Atomsorten entgegengesetzt verläuft. Da aber H_1 einen schmalen Peak in Spiegelrichtung liefert, während O_1 in eine breite Verteilung geht, hat man in Spiegelrichtung immer noch einen Überschuß an Wasserstoff wenn das Einlaßverhältnis extrem zugunsten von Sauerstoff verschoben ist.

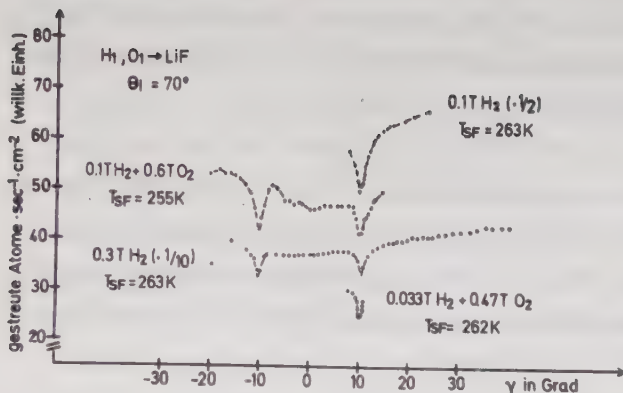


Fig. 21 Gebundene Zustände von atomarem Wasserstoff im Oberflächenpotential von LiF. Beimengungen von Sauerstoff zum Strahl stören das Potential nicht.

Man erkennt, daß auch bei hohem Sauerstoffüberschuß ($P_{H_2} = 0,033 T$, $P_{O_2} = 0,47 T$) der gebundene Zustand an der gleichen Stelle auftritt. Man kann daraus schließen, daß das Oberflächenpotential, das atomarer Wasserstoff auf LiF "sieht" von atomarem Sauerstoff unter den gegebenen Bedingungen nicht merklich verändert wird.

Anmerkung: in Fig. 21 ist der jeweilige Einlaßdruck für Wasserstoff und Sauerstoff angegeben; der Partialdruck der Atome im Strahl ergibt sich aus dem Dissoziationsgrad, Abschnitt [2.3] .

Mit dem Massenspektrometer konnte im sauerstoffreichsten Strahl kein atomarer Wasserstoff mehr nachgewiesen werden. Durch die unterschiedlichen Streuverhältnisse an LiF war jedoch am Detektor H_1 im Überschuß.

6. Diskussion

Ein Adsorptions- Desorptionsvorgang unterscheidet sich wesentlich von einer direkten Streuung. Beide Prozesse werden von unterschiedlichen Modellvorstellungen und damit auch von verschiedenen Theorien beschrieben. Es erscheint daher sinnvoll, die bereits im Abschnitt [5.1] vollzogene Trennung in einen isotropen Anteil und einen direkt gestreuten Anteil auch in der Diskussion beizubehalten. Im nächsten Abschnitt wird versucht, das Auftreten des isotropen (cos-)Anteils zu erklären, die Verbindung zu anderen Gasen herzustellen, und die auftretenden Unterschiede im Rahmen einer Theorie zu beschreiben. Der übernächste Abschnitt [6.2] befaßt sich dann mit dem direkt gestreuten Anteil und seiner Abhängigkeit von Oberflächentemperatur und Einfallswinkel.

6.1 Isotrop gestreuter Anteil

Die Kontrolle des Oberflächenzustandes mit Hilfe des Wasserstoffatomstrahles (Abschnitt [5.2] und [5.3] hat ergeben, daß die LiF-Oberfläche wohldefinierte Struktur besitzt, die sich auch durch den Sauerstoffstrahl nicht merklich ändert. Daher kann der große, isotrop

gestreute Anteil nicht auf Oberflächenrauigkeit (im Sinne von ungeordneten Mikrokristalliten) zurückzuführen sein. Man muß vielmehr annehmen, daß die isotrop gestreuten Atome einen Adsorptions-Desorptions-Prozeß durchlaufen haben.

Zur Klärung der Begriffe soll dieser Prozeß (in seiner einfachsten Form) in der Ausdrucksweise der klassischen Physik und der Quantenmechanik beschrieben werden (vgl. Fig. 22).

6.1.1 Der Adsorptions-Desorptionsprozeß

a) Klassische Beschreibungsweise

Ein Gasatom der kinetischen Energie E_i fliegt auf die Oberfläche zu und durchläuft das Oberflächenpotential. Dadurch kann Energie und Impuls an das Gitter übertragen werden. Wenn es zu einer Energieabgabe $> E_i$ kommt, ist das Atom im Potentialtopf gefangen. Durch hinreichend große Temperaturbewegung des Gitters bzw. seiner Bausteine kann es wieder herausgestoßen werden.

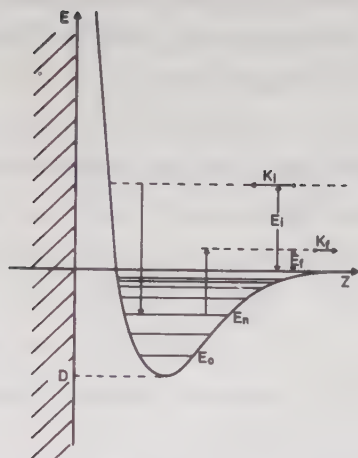


Fig. 22 Das WW-Potential Gasatom-Kristalloberfläche (schematisch).

- Z Abstand des Gasatoms senkrecht zur Oberfläche
 E Potentielle bzw. kinetische Energie des Gasatoms
 D Tiefe des attraktiven Potentialteils
 E_n gebundene Zustände

b) quantenmechanische Beschreibungsweise

Eine einlaufende Welle mit der Wellenzahl k_i wird am Oberflächenpotential reflektiert. Dabei kann es zum Übergang in einen gebundenen Zustand kommen, wobei

ein Phonon der Energie $\hbar\omega_p = E_f + E_n$ erzeugt wird.

Wird ein Phonon der Energie $\hbar\omega_p = E_f + E_n$ vernichtet, entsteht eine auslaufende Welle k_f ⁺⁾ .

Im Folgenden werden Begriffe aus beiden Beschreibungsweisen verwendet werden.

6.1.2 Vergleich mit anderen Streuexperimenten

Vergleichbare Messungen am System O-LiF sind dem Autor nicht bekannt. Jedoch existieren Streumessungen von atomarem Sauerstoff an anderen Oberflächen sowie von verschiedenen anderen Gasen an LiF. Der Zweck dieses Vergleiches soll sein, einen gewissen Überblick zu vermitteln, sowie auf Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede verschiedener Gas- Oberflächen-Systeme hinzuweisen.

+)Es sind natürlich noch andere Prozesse denkbar. Insbesondere erfolgt der Übergang von H in einen gebundenen Zustand auch ohne Phononenbeteiligung, nämlich über einen reziproken Gitterrektor (Resonanzprozess)

6.1.2.1 Streuung von atomarem Sauerstoff an anderen Oberflächen

Madix und Susu (19) untersuchten die Oxidationsrate von Ge und Si mit einem O- und O₂-Strahl. Die Autoren berichten zwar keine Winkelverteilungen, jedoch fanden sie erheblich höhere Reaktionsraten mit O (0,15 - 0,6) gegenüber O₂ (0,02 - 0,05). (Vgl. Leitfähigkeitsänderung an ZnO, diese Arbeit).

Riley und Giese (20) untersuchten verschiedene Oberflächen auf ihre katalytische Wirkung bezüglich Sauerstoffrekombination. Sie erhielten für verschiedene Metalle (Stahl, Au, Ti) und sogar Pyrex und Teflon etwa vergleichbare Rekombinationsraten (43 - 63 %). Der Streukammerdruck lag jedoch typisch bei 10⁻⁶ Torr (bester Wert: 1,2.10⁻⁷). Eine gemessene Winkelverteilung von O₂ an Pyrex ist in Fig. 23 wiedergegeben. Die Autoren erwähnen ähnliche Verteilungen auch für O.

Ein Vergleich fällt hier schwer, da auf Grund des Streukammerdruckes nicht auszuschließen ist, daß die Oberflächen erheblich kontaminiert waren (nahegelegt durch die vergleichbaren Rekombinationsraten für

Pyrex und Titan).

Auch eine ältere Arbeit von Hollister et al. (18) wurde in einem Vakuum von ca. 10^{-6} Torr ausgeführt.

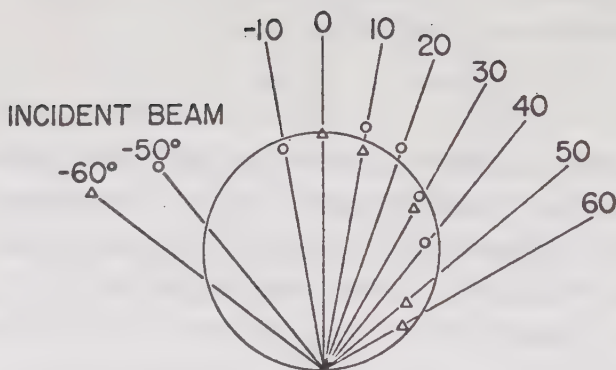


Fig. 23 Winkelverteilung von O_2 an Pyrex nach Ryley und Giese (20).

6.1.2.2 Streuung anderer Gase an LiF

An LiF sind verschiedene Gase gestreut worden: die Edelgase He bis Xe, sowie H, H_2 , D, D_2 , HD und andere

(z. B. Metalledämpfe). Die wichtigsten Vergleichsgrößen sind Potentialtiefe D (vgl. Fig. 22) und Massenverhältnis μ

$$\mu = \frac{m_g}{m_s} = \frac{\text{Massenzahl des Gasatoms}}{\text{Massenzahl des Oberflächenatoms}} \quad (6.1)$$

In Falle von atomarem Sauerstoff ist

$$\mu_o = \frac{16}{18} = 0,89 \quad (6.2)$$

Hier ist die Oberflächen-Massenzahl $m_s = 18$ gesetzt (H_2O). (Auch wenn man nicht annimmt, daß die Oberfläche aus einer epitaktischen Wasserschicht besteht, ändert sich am Massenverhältnis nicht viel. Die mittlere Massenzahl beträgt aufgrund des Flächenverhältnisses der Ionen [4.1] $\overline{m_s} = 16,5$).

Ein vergleichbares Massenverhältnis hat Neon:

$$\mu_{Ne} = \frac{20}{18} = 1,11$$

Die neuesten Messungen von Ne an LiF stammen von Williams (21) und O'Keefe et al. (22).

Die Messungen von Williams wurden bei 150 K durchgeführt und sind daher nur bedingt vergleichbar. Es treten nullte und höhere Beugungsordnungen auf. Diese sitzen auf einem Untergrund, der stellenweise Erzeugung oder Vernichtung von einzelnen Phononen erkennen läßt (Fig. 24). Williams erreicht eine sehr gute Winkel- und Geschwindigkeitsauflösung, indem er einen Düsenstrahl hoher Machzahl verwendet.

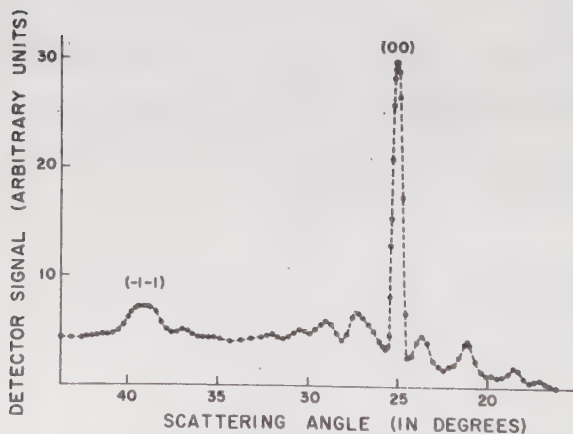


Fig. 24 Streuung von Ne an LiF nach (21). $\theta_1 = 25^\circ$
 $T_{SF} = 150$ K, $T_g = 295$ K, $\langle 100 \rangle$ -Richtung in der Streuebene.

O'Keefe et al. haben bei höheren Oberflächentemperaturen und verschiedenen Einfallswinkeln gemessen (Fig.25). Ihr Strahl hatte breite Geschwindigkeitsverteilung. Die Messungen sind daher besser vergleichbar. Es fällt auf, daß auch diese Autoren eine breite Verteilung in Vorwärtsrichtung bekommen; doch der isotrop gestreute Anteil (soweit er aus den Meßkurven erkennbar ist) ist wesentlich kleiner. Die Kurven für $\theta_i = 50^\circ$ und 60° schneiden die Ordinate ($\theta_r = -10^\circ$) etwa beim gleichen Wert. Dieser Wert ist der einzige Anhaltspunkt für den isotropen Anteil, da sich die Kurven nicht zu größeren Rückwärtswinkeln erstrecken. Weiter ist zu bemerken, daß - im Gegensatz zu Williams - hier kein Anzeichen von Beugung nullter Ordnung zu finden ist.

Beim Vergleich der Experimente sollte man im Auge behalten, daß sie in verschiedenen Vakuumapparaturen und bei verschiedenem Druck ($2 \cdot 10^{-7}$ Torr bei O'Keefe et al.) durchgeführt wurden. Dennoch läßt sich ein Trend erkennen: Abnahme von Beugungserscheinungen bei zunehmender Oberflächentemperatur und Zunahme von inelastischen Effekten (Phononenerzeugung und -Vernichtung) in der Reihenfolge

Ne $\rightarrow$ LiF	bei $T_{SF} = 150$ K
Ne $\rightarrow$ LiF	300 K
Ne $\rightarrow$ LiF	773 K
O ₁ $\rightarrow$ LiF	500 K

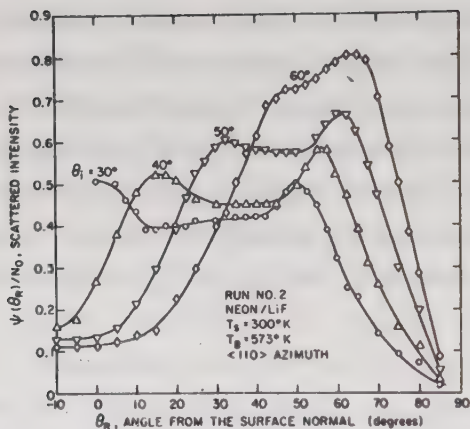


Fig. 25 Streuung von Ne an LiF nach (22). Verschiedene Einfallswinkel, $\langle 110 \rangle$ -Richtung in der Streuebene.

Eine Erhöhung der Streuflächentemperatur bei Ne von 300 K auf 773 K ergibt jedoch nur eine geringe Veränderung der Streuverteilung, während der Übergang zu atomarem Sauerstoff eine sehr augenfällige Veränderung mit sich bringt. Es ist nicht anzunehmen, daß der Grund dafür alleine im unterschiedlichen Massenverhältnis zu suchen ist. Vielmehr wird man hier die unterschiedliche Elektronenhülle der beiden Atome betrachten müssen und ihren Einfluß auf das Oberflächenpotential.

6.1.3 Adsorptionstheorie

Die Adsorption von Gasen an Festkörperoberflächen wird seit langem experimentell und theoretisch untersucht. Aus der Vielzahl der Theorien bildet (23) bis (25) (klassisch) und (26) bis (28) und (2) (quantenmechanisch) eine Auswahl; dort sind auch weitere Literaturangaben zu finden.

Diese Theorien beschreiben den Anteil der Atome, der bei einem Stoß auf der Oberfläche sitzen bleibt. Um Desorptionsprozesse nicht in Rechnung stellen zu müssen, nehmen einige Theorien den Grenzfall $T_{SF} \rightarrow 0$ an.

Hier wird jedoch der Fall diskutiert, daß die Atome wegen der höheren Oberflächentemperatur die Oberfläche nach kurzer Verweilzeit wieder verlassen.⁺⁾

Es wird nun versuchsweise der Anteil der Atome, der bei hohen Oberflächentemperaturen einen Adsorptions-

⁺⁾ Im vorliegenden Fall ist die Verweilzeit lang gegen die Stoßdauer, jedoch kurz gegen die Zeit, die zum Aufbau einer Monolage benötigt wird (ca. 10 sec. bei $I = 5 \cdot 10^{14} \text{ Atome} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$), was durch die Messungen von Abschnitt [5.3] nahegelegt wird.

Desorptionsprozeß durchläuft (und in eine $\cos$ -Verteilung geht) gleichgesetzt mit dem Anteil, der bei tiefer Temperatur $T_{SF} \rightarrow 0$ adsorbieren und auf der Oberfläche sitzen bleiben würde. Dazu wird mit einer neueren Theorie von Goodman (27), (28) der adsorbierte Anteil bei $T_{SF} = 0$ näherungsweise berechnet. Es werden folgende Annahmen gemacht:

- 1) Die mögliche Temperaturabhängigkeit des Einfangprozesses ist vernachlässigbar.
- 2) Die bei höherer Oberflächentemperatur T_{SF} in eine $\cos$ -Verteilung gehenden Atome sind solche, die einen Adsorptions-Desorptionsprozeß durchlaufen haben (und bei $T_{SF} \rightarrow 0$ die Verweilzeit ∞ hätten).

Es wird also gesetzt:

$$P_{\cos}(\text{bei } T_{SF} = 500 \text{ K}) = P_T(\text{bei } T_{SF} \rightarrow 0)$$

wo

$P_{\cos}$ die Wahrscheinlichkeit für ein Atom ist, in die isotrope Winkelverteilung zu gehen,

P_T die Wahrscheinlichkeit für ein Atom ist, bei $T_{SF} = 0$ adsorbiert zu werden.

Es soll nun untersucht werden, ob der Vergleich der Theorie von Goodman mit dem Experiment auf Grund dieser Annahmen Aussagen über die Gasatom-Oberflächen-WW, insbesondere über die Potentialtiefe D , zuläßt.

Goodman untersucht die Gesamtzahl der gebundenen Zustände, die in einem bestimmten Potential möglich sind. Für den Grenzfall $T_{SF} \rightarrow 0$ ist er in der Lage, die Übergangswahrscheinlichkeit P_i^n in jeden der möglichen gebundenen Zustände anzugeben (Gl. 4.9 in Ref. 27).

Durch Aufsummation über alle diese Übergangswahrscheinlichkeiten erhält man die totale Adsorptionswahrscheinlichkeit:

$$P_T = \sum_n P_i^n \quad (\text{Gl. 7.1 aus Ref. 27}) \quad (6.3)$$

Für verschwindende Einfallenergie $E_i \rightarrow 0$ ergibt sich

$$P_T \approx 6 \mu \left(\frac{D}{k \Theta_D} \right)^3 \quad (\text{Gl. 7.5. aus Ref. 27}) \quad (6.4)$$

mit

k : Boltzmannkonstante = $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} (^{\circ}\text{K})^{-1}$

Θ_D : Oberflächen-Debye-Temperatur

μ : Massenverhältnis

Zur Ableitung wurde außer $E_1 \rightarrow 0$ auch die Energie des tiefsten gebundenen Zustandes E_0 näherungsweise gleich der Potentialtiefe D gesetzt (siehe zum Vergleich Fig. 22).

Nun setzt man unter Berücksichtigung der Annahmen 1) und 2):

$$P_{\cos} = P_T \approx 0,93,$$

sodaß sich mit $\mu = 16/18$ ergibt:

$$D \approx k\theta_D \left(\frac{0,93 \cdot 18}{6 \cdot 16} \right)^{1/3} \approx 0,56 \cdot k\theta_D \quad (6.5)$$

Mit einer Oberflächendebyetemperatur des LiF von $\theta_D = 530$ K, wie sie auch im Abschnitt [8] verwendet wird, ergibt sich für die Potentialtiefe:

$$D \approx 26 \text{ meV}$$

Um zu prüfen, ob die verwendeten Annahmen und Vernachlässigungen im Rahmen des Zulässigen bleiben, muß die Potentialtiefe mit anderen Methoden abgeschätzt werden.

Dazu betrachtet man die paarweisen Van der Waals'schen

Kräfte zwischen Gasatom und den Gitterbausteinen, deren Aufsummation über die Anzahl der Gitterbausteine das anziehende Oberflächenpotential ergibt.^{+))}

Wenn das Gasatom keine permanenten elektrostatischen Multipolmomente hat, sind im Wesentlichen zwei Beiträge zur Wechselwirkung möglich: das von den Ionen der Oberfläche im Gasatom induzierte elektrische Dipolmoment, sowie die Dispersionswechselwirkung. Beide sind proportional zur elektrischen Polarisierbarkeit des Gasatoms. Die Wechselwirkung durch ein magnetisches Dipolmoment (wie es etwa O_1 besitzt) ist dagegen vernachlässigbar.

Deshalb wurde eine Methode vorgeschlagen (29), wie man aus der bekannten Potentialtiefe eines Gasatoms an einer bestimmten Oberfläche extrapolieren kann auf die Potentialtiefe anderer Atome an der gleichen Oberfläche (die Methode ist auch für Moleküle anwendbar, wenn diese kein permanentes el. Multipolmoment besitzen).

^{+))} Chemische Bindung wird hier nicht berücksichtigt.

Es sollte für die Potentialtiefe D von verschiedenen Atomen an der gleichen Oberfläche gelten:

$$D \approx \text{const.} \alpha = W \alpha \quad (6.6)$$

Im Falle von LiF sind die Potentiale einiger Atome bekannt. Sie sind zusammen mit den extrapolierten Werten für O_1 und Ne in Tab. 4 aufgeführt. Die Proportionalitätskonstante

$$W_{\text{LiF}} = 7,8/2,05 \text{ meV}/10^{-25} \text{ cm}^3 = 6,1 \cdot 10^9 \text{ Jm}^{-3}$$

wurde aus dem System He - LiF bestimmt.

System	D/meV	$\alpha/10^{-25} \text{ cm}^3$		$W_{\text{LiF}} \alpha/\text{meV}$
He - LiF	7,8	1,96 - 2,16	2,05	7,8
H_1 - LiF	17,8	5,6 - 6,6	6,0	22,8
D_1 - LiF	17,8		6,0	22,8
H_2 - LiF	37,2	8,1 - 9,7	9,7	37,0
A_r - LiF	76,0	16,2 - 16,5	16,4	62,4
Ne - LiF		3,90 - 3,96	3,93	15,0
O_1 - LiF		7,1 - 8,9	8,0	30,4

Tab. 4 Polarisierbarkeit und Potentialtiefe nach (29)

Aus der Tabelle 4 ergibt sich die Potentialtiefe D für O_1 an LiF zu etwa 30 meV ($\pm 10 \%$). Das ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Gl. (6.3).

Die Theorie von Goodman erklärt auch den sehr geringen isotropen Anteil bei der Streuung von H_1 bzw. D_1 an LiF (siehe Ref. (16)):

$$P_{\cos} = 6 \cdot \frac{1}{18} \cdot \left(\frac{17,8}{45,7}\right)^3 \approx 2 \% \quad (H_1 \rightarrow LiF) \quad (6.7)$$

$$P_{\cos} = 6 \cdot \frac{2}{18} \cdot \left(\frac{17,8}{45,7}\right)^3 \approx 4 \% \quad (D_1 \rightarrow LiF) \quad (6.8)$$

Für Ne ergibt sich mit dem Potential aus Tab. 4:

$$P_{\cos} \approx 13 \% \quad (Ne \rightarrow LiF) \quad (6.9)$$

Ob dieser Wert für Ne quantitativ mit dem Experiment übereinstimmt, kann auf Grund der veröffentlichten Daten (Ref. (22) bzw. Fig. 25) nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Jedoch ist festzuhalten, daß die angegebene Theorie für atomaren Sauerstoff einen wesentlich größeren isotropen Streuanteil fordert als für Ne ($P_{\cos}^{O_1} \approx 0,93 \gg P_{\cos}^{Ne} \approx 0,13$). Das verschiedene Streuverhalten von O_1

bzw. Ne kann also zumindest qualitativ gut verstanden werden.

6.2 Direkt gestreuter Anteil

6.2.1 Separation vom isotropen Anteil

Die Separation des direkt gestreuten Anteils vom isotropen wurde bereits in Abschnitt [5.1] erwähnt. Dazu wurde der isotrope Anteil als Cosinusfunktion entsprechender Größe von der Winkelverteilung abgezogen. Die Größe des isotropen Anteils wurde so angepasst, daß bei Rückwärtswinkeln ($\theta_r < 0$) die verbleibende Differenz minimal wurde (ohne daß der verbleibende Anteil an irgendeiner Stelle um mehr als die Fehlergrenze negativ wurde).

Diese zwei Bedingungen - Cosinusfunktion maximal wählen, damit die Differenz bei kleinen θ_r minimal, andererseits aber nirgends zu stark negativ wird - bestimmen die Größe der Cosinusfunktion recht gut. Trotzdem ist noch ein gewisser Spielraum vorhanden. Deshalb wurde noch eine dritte Bedingung aufgestellt:

Die Winkelverteilungen ändern sich mit dem Einfalls-

winkel nur relativ schwach (Fig. 16 bis 18). Da außerdem alle Kurven normiert sind, darf sich auch die Größe der Cosinusfunktion, die abgezogen wird, nur schwach mit dem Einfallswinkel ändern.

Deshalb wurden die nach den beiden ersten Bedingungen angepaßten Cosinusfunktionen daraufhin überprüft, ob sie auch der dritten Bedingung genügen. Die Höhe jeder Cosinusfunktion (die ja ein Maß für die Fläche ist) wurde über dem Einfallswinkel aufgetragen. Die so entstehende Kurve mußte einen stetigen Verlauf haben. Etwaige Abweichungen wurden korrigiert. Das Verfahren wurde für alle drei Oberflächentemperaturen T_{SF} durchgeführt.

Der gestreute Anteil (im Folgenden als direkter Peak bezeichnet) ist nach diesem Verfahren optimal vom isotropen Anteil separiert. Es wurde noch geprüft, inwieweit die Winkellage des Maximums des direkten Peaks (die im Abschnitt [8] als wesentliche Meßgröße in Erscheinung tritt) von der gewählten Größe der Cosinusfunktion abhängt. Dazu wurden bei einigen Einfallswinkeln besonders große und besonders kleine cos-Verteilungen abgezogen (wie sie gerade noch innerhalb der erwähnten drei Bedingungen vertretbar schienen).

Die sich dadurch und durch die Meßungenauigkeit ergebenden abgeschätzten Abweichungen sind in den Fig. 34 bis 36 als Meßfehler eingetragen.

In einigen Figuren werden Beispiele von direkten Peaks gezeigt, die nach dem angegebenen Verfahren absepariert wurden. Fig. 26 zeigt den direkten Peak bei senkrechtem Einfall ($\Theta_1 = 0^\circ$) und $T_{SF} = 400$ K (b) zusammen mit der vollständigen Verteilung (a). Fig. 19 b diente bereits als Beispiel, um die Anzahl der Atome abzuschätzen, die in die cos-Verteilung gehen. In Fig. 28 bis 31 wird der Einfluß von Einfallswinkel und Oberflächentemperatur noch weiter veranschaulicht.

An diesen Beispielen wird auch deutlich, daß hier große Anforderungen an die Meßgenauigkeit gestellt werden. Geringste Abweichungen von der idealen Cosinusverteilung, wie sie z. B. durch Randstrahlen des einfallenden Strahles hervorgerufen werden, bewirken schon, daß die Differenz bei Rückwärtswinkeln nicht mehr verschwindet (siehe besonders Fig. 30).

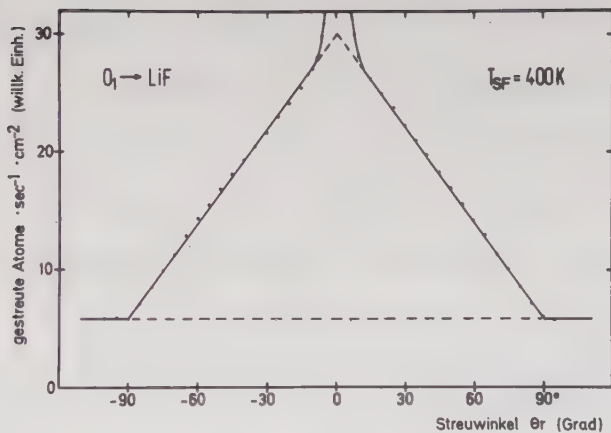


Fig. 26 a Winkelverteilung der an LiF gestreuten Sauerstoffatome bei senkrechtem Einfall. Gestreute Intensität in willkürlichen Einheiten, der Untergrund ist nicht abgezogen.

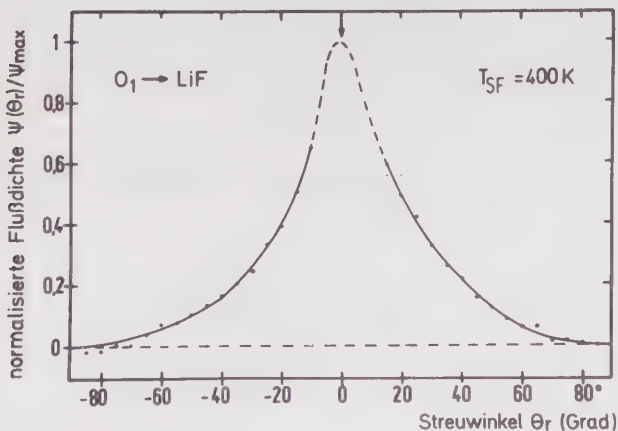


Fig. 26 b Wie a), jedoch Untergrund und cos-Verteilung abgezogen und normiert.

6.2.2 Form des direkten Peaks

Die Form des direkten Peaks soll an einem Beispiel diskutiert werden.

In Fig. 26 b ist der direkte Peak bei senkrechtem Einfall gezeigt, darüber (Fig. 26 a) die vollständige Verteilung. Die geraden Flanken von Fig. 26 a ergeben sich bei dieser Temperatur und senkrechtem Einfall zufällig.

Die Verteilung von Fig. 26 b ist sehr breit (Halbwertsbreite 35°) und erstreckt sich bis zu großen Ablenkswinkeln.

Wenn das Oberflächenpotential "glatt" wäre (klassische Betrachtungsweise), würde sich bei senkrechtem Einfall spiegelnde Reflexion ergeben (bei $\theta_1 \neq 0$ ist dann immer noch eine Verbreiterung auf Grund der thermischen Bewegung der Oberfläche möglich, siehe Abschnitt [7] und [8]).

Bei spiegelnder Reflexion würde der direkt gestreute Anteil des Strahles in sich selbst zurücklaufen (Fig. 26b) und könnte vom Detektor nicht erfaßt werden. Der iso-

trop gestreute Anteil würde in Fig. 26 a eine reine Cosinusverteilung ergeben.

Die Form der Kurven 26 a und b zeigt jedoch, daß das Potential nicht "glatt" ist, sondern "wellig":

$$\frac{\partial V}{\partial x} \neq 0; \quad \frac{\partial V}{\partial y} \neq 0$$

Die Beugung von H_1 hat gezeigt, daß das Potential periodisch in x- und y-Richtung ist (Abschnitt 5.2 und Ref. (16)). Es stellt sich die Frage, ob die Verbreiterung des direkten Peaks durch Beugung möglich ist. Die häufigste Wellenlänge im Strahl liegt bei $\lambda = 0,27 \text{ \AA}$ ^o +). Die Beugungsordnung (1,0) würde bei $\theta_r = 6^\circ$ ihr Maximum haben, höhere Ordnungen könnten durch Überlagerung die gemessene Verbreiterung ergeben. Die Verbreiterung könnte jedoch auch durch

+). Errechnet sich aus einer Strahltemperatur von 300 K, wie sie für H_1 und D_1 gefunden wurde. Daß die Temperatur für alle Gase übereinstimmen sollte, wird durch (30) nahegelegt. Eine genaue Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung mit einem mechanischen Selektor ist in Vorbereitung.

Wechselwirkung (vorzugsweise Erzeugung) mit solchen Phononen entstehen, deren K - Vektor eine Komponente parallel zur Oberfläche besitzt.

Um abzuschätzen, ob Beugung möglich ist, betrachten wir den Debye-Waller-Faktor e^{-2W} , der bei der Neutronenbeugung an Kristallen die Abnahme des elastischen Wirkungsquerschnitts mit zunehmender mittlerer quadratischer Auslenkung der Gitterbausteine aus ihrer Gleichgewichtslage beschreibt (siehe z. B. (31)).

Auf die Oberfläche bezogen, lautet dieser Faktor (siehe (32)):

$$\exp(-\Delta k^2 u_z^2) \quad (6.10)$$

$$\text{mit } u_z^2 = 3 \hbar^2 k T_{SF} / (m_s k^2 \theta_D^2)$$

Es bedeuten: Δk Impulsübertrag auf die Oberfläche
 u_z^2 mittlere quadratische Auslenkung der Oberflächenatome (wenn $T_{SF} \gtrsim \theta_D$)
 k Boltzmannkonstante
 θ_D Oberflächendebyetemperatur

Der Impulsübertrag auf die Oberfläche ergibt sich bei $\theta_i = \theta_r = 0^\circ$ im elastischen Stoß zu:

$$\Delta k = 2(k_o + k_D) \quad (6.11)$$

mit $k_o = \frac{2}{h} \sqrt{m_g k T_g}$

und $k_D = \frac{1}{h} \sqrt{2m_g D}$

k_D ist der zusätzliche Impuls, den das Gasatom beim Durchlaufen des attraktiven Teils D des Oberflächenpotentials gewinnt, vgl. Fig. 22.

Wir fassen Gl. (6.10) und Gl. (6.11) zusammen und erhalten:

$$\exp(-\Delta k^2 u_z^2) = \exp(-2W) \quad (6.12)$$

mit $2W = 4(k_o + k_D)^2 \cdot \frac{3}{2} \frac{h^2 k T_{SF}}{m_g k^2 \theta_D^2}$

Der Faktor 2 W läßt sich weiter umrechnen in

$$2W = 48 \mu \frac{T_g T_{SF}}{\theta_D^2} \left(1 + \sqrt{\frac{D}{2 k T_g}}\right)^2 \quad (6.13)$$

Es bedeuten	μ	Massenverhältnis von Gas-/Oberflächenmasse
	T_g	Strahltemperatur
	T_{SF}	Oberflächentemperatur
	D	Tiefe des anziehenden Potentials
	k	Boltzmannkonstante
	θ_D	Oberflächendebyetemperatur

Gl. (6.13) gilt für annähernd punktförmige einfallende Teilchen (Neutronen). Man kann die endliche Ausdehnung der Sauerstoffatome berücksichtigen durch einen Korrekturfaktor x , der sich wegen der vergleichbaren Atomradien $r_O \approx r_H$ aus der Wasserstoffstreuung übernehmen läßt (33).

Durch Einsetzen erhält man mit

$$D = 30 \text{ meV} \quad (\text{aus Tab. 4})$$

$$\theta_D = 530 \text{ K} \quad (\text{aus Ref. 33})$$

$$x = 0,4 \quad (\text{aus Ref. 33})$$

$$\mu = 0,89$$

$$T_g = T_{SF} = 300 \text{ K}$$

$$e^{-2Wx} = e^{-17,1} \approx 3,7 \cdot 10^{-8}$$

Das bedeutet, daß auch bei tiefer Oberflächentemperatur $T_{SF} = 300 \text{ K}$ weniger als 10^{-7} der einfallenden

Intensität in die nullte Beugungsordnung geht. Daher ist Beugung sehr unwahrscheinlich.

Das ist auch in Übereinstimmung mit dem Experiment:

Beugung würde bevorzugt entlang der Kristallachsen $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, usw. auftreten (siehe Fig. 14). Experimentell wurde jedoch gefunden, daß die Orientierung der Kristallachsen zur Einfallsebene bzw. zum Detektor keinen Einfluß auf die Streuverteilung hat (siehe Abschnitt [5.1]).

Aus diesen Überlegungen ist zu schließen, daß die Verbreiterung des direkten Peaks (wie z. B. in Fig. 26 b) nicht auf Beugung, sondern auf Wechselwirkung mit Phononen zurückzuführen ist.

6.2.3 Verschiebung des Maximums

Das Maximum des direkten Peaks ist gegenüber der Spiegelrichtung verschoben (Fig. 19 b). Die Verschiebung

$$\eta = \theta_1 - \theta_{\max} \quad (6.14)$$

ist abhängig von Einfallswinkel und Oberflächentemperatur:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \theta_1} > 0 ; \quad \frac{\partial \eta}{\partial T_{SF}} > 0 \quad (6.15)$$

Diese Verschiebung wird im Abschnitt [7] mit einem einfachen Modell erklärt. Eine genauere Untersuchung in Abschnitt [8] wird zeigen, welche Informationen über die Oberflächenwechselwirkung sich aus der Größe der Verschiebung gewinnen lassen.

7. Hard-Cubes-Model

Ausgehend von der klassischen Berechnung des Zweierstoßes eines Gas- und Oberflächenatoms haben Logan und Stickney 1966 ein einfaches Modell entwickelt, das die Streuung näherungsweise beschreibt (35). Das Modell wird - wohl wegen seiner Einfachheit - seither gerne verwendet, besonders bei der Streuung an Metallen, wo eine seiner Voraussetzungen, nämlich "glattes" Oberflächenpotential, besonders gut erfüllt ist.

In neuerer Zeit hat Goodman (36) eine quantenmechanische Begründung für die "cubes-models" angegeben.

7.1 Beschreibung des Modells

Das Modell beschreibt die Streuung von harten, glatten Kugeln an einer Wand, die aus harten, auf und ab bewegten Würfeln zusammengesetzt ist (hard cubes).

Es werden folgende Annahmen gemacht:

a) Das Oberflächenpotential ist "glatt", d. h.

$$\frac{\partial V_x}{\partial x} \equiv \frac{\partial V_y}{\partial y} \equiv 0$$

- b) Zwischen den stoßenden Atomen herrscht das Potential harter Kugeln:

$$V_z = \begin{cases} 0 & \text{für } z > z_0 \\ \infty & \text{für } z < z_0 \end{cases}$$

Dieses Potential (a und b) bewirkt z. B., daß beim Stoß die tangentielle Komponente nicht geändert wird.

- c) Die Oberfläche wird gebildet durch ein Ensemble harter Würfel, die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung besitzen (davon braucht wegen a) nur die Komponente in z-Richtung betrachtet zu werden).
- d) Die Oberflächenatome verhalten sich im Augenblick des Stoßes wie freie Teilchen. Nur ein Stoß wird berücksichtigt.

Die Rechnung ist so einfach, daß sie hier vollständig dargestellt werden kann. Die Bezeichnung gleichen wie in Fig. 27. Der Rechengang ist in dieser Form in Ref. 37 zu finden.

Erhaltung von Impuls und Energie ergibt:

$$m_g \dot{u}_{ni} - m_s \dot{v}_{ni} = - m_g \dot{u}_{nr} + m_s \dot{v}_{nr} \quad (7.1)$$

$$\frac{1}{2} m_g u_{ni}^2 + \frac{1}{2} m_s v_{ni}^2 = \frac{1}{2} m_g u_{nr}^2 + \frac{1}{2} m_s v_{nr}^2 \quad (7.2)$$

Durch Umschreiben erhält man

$$m_g (u_{ni} + u_{nr}) = m_s (v_{ni} + v_{nr}) \quad (7.3)$$

$$m_g (u_{ni} - u_{nr})(u_{ni} + u_{nr}) = - m_s (v_{ni} - v_{nr})(v_{ni} + v_{nr}) \quad (7.4)$$

(7.4) und (7.3) ergibt

$$u_{ni} - u_{nr} = - v_{ni} + v_{nr} \quad (7.5)$$

v_{nr} aus (7.5) wird in (7.1) eingesetzt und ergibt mit $\mu = m_g/m_s$:

$$u_{nr} = \frac{1 - \mu}{1 + \mu} u_{ni} + \frac{2}{1 + \mu} v_{ni} \quad (7.6)$$

Aus Fig. 27 folgt:

$$u_{nr} = u_{ni} \cot \theta_r \tan \theta_i \quad (7.7)$$

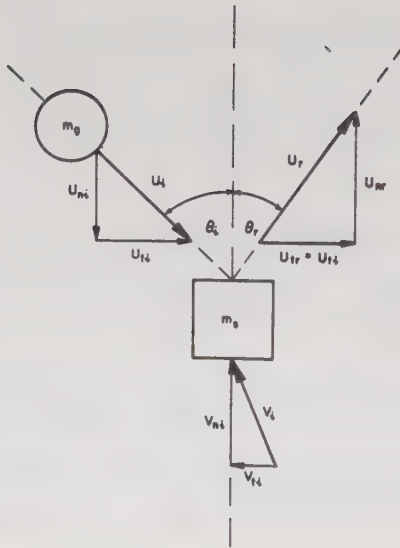


Fig. 27 Schematische Darstellung des hard-cubes-model.

m_g : Gasatom mit der Masse m_g

m_s : Oberflächen"atom" mit der Masse m_s

u_{ni} und v_{ni} sind positiv, wenn sie auf das Streuzentrum hingerichtet sind.

u_{nr} und v_{nr} sind positiv, wenn sie vom Streuzentrum weggerichtet sind.

Gl. (7.6) und (7.7) können nach v_{ni} aufgelöst werden: v_{ni} ist die Geschwindigkeit, die ein Oberflächenatom haben muß, um das Gasatom in Richtung θ_r zu stoßen.

$$v_{ni} = B_1 u_i \quad (7.8)$$

mit

$$B_1 = \frac{1 + \mu}{2} \sin \theta_i \cot \theta_r - \frac{1 + \mu}{2} \cos \theta_i \quad (7.9)$$

Außerdem wird die Ableitung von (7.8) benötigt:

$$\frac{\partial v_{ni}}{\partial \theta_r} = \frac{\partial B_1}{\partial \theta_r} u_i = B_2 u_i \quad (7.10)$$

mit

$$B_2 = - \frac{1 + \mu}{2} \frac{\sin \theta_i}{\sin^2 \theta_r}$$

Da beim Stoß die tangentielle Komponente der Geschwindigkeit nicht geändert wird, ist die für den Impulsübertrag wesentliche Komponente der Relativgeschwindigkeit:

$$v_R = u_{ni} + v_{ni} = (\cos \theta_i + B_1) u_i \quad (7.11)$$

Die Stoßrate eines Gasatoms im Geschwindigkeitsbereich du_i mit einem Oberflächenatom in dv_{ni} ist proportional V_R und den entsprechenden Verteilungsfunktionen:

$$d^2R \sim V_R F(u_i) G(v_{ni}) du_i dv_{ni} \quad (7.12)$$

Als Verteilungsfunktionen werden angesetzt:

$$F(u_i) du_i = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u_i^2 \left(\frac{m_g}{2kT_g} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_g u_i^2}{2kT_g}\right) du_i \quad (7.13)$$

$$G(v_{ni}) dv_{ni} = \left(\frac{m_s}{2\pi kT_s} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m_s v_{ni}^2}{2kT_s}\right) dv_{ni} \quad (7.14)$$

Setzt man (7.8) in (7.12) ein, kann man v_{ni} durch θ_r ersetzen:

$$d^2R \sim V_R F(u_i) G(B_1 u_i) du_i \left| \frac{\partial v_{ni}}{\partial \theta_r} \right| d\theta_r \quad (7.15)$$

Man erhält einen Ausdruck für die Streuerverteilung, wenn man (7.15) über u_i integriert;

$$\frac{1}{\bar{u}_{ni}} \frac{dR}{d\theta_r} = \frac{1}{\bar{u}_{ni}} \int_0^\infty V_R F(u_i) G(B_1 u_i) \left| \frac{\partial v_{ni}}{\partial \theta_r} \right| du_i \quad (7.16)$$

hierbei ist $\bar{u}_{ni}$ der Normalisierungsfaktor:

$$\bar{u}_{ni} = \bar{u}_i \cos \theta_i = \left(\frac{8kT_g}{\pi m_g} \right)^{1/2} \cos \theta_i \quad (7.17)$$

Durch Einsetzen in (7.15) erhält man nach Integration:

$$\frac{1}{\bar{u}_{ni}} \frac{dR}{d\theta_r} = \frac{3}{4} B_2 \left(1 + \frac{B_1}{\cos \theta_i} \right) \left(\frac{m_s T_g}{m_g T_s} \right)^{1/2} \left(1 + B_1^2 \frac{m_s T_g}{m_g T_s} \right)^{-5/2} \quad (7.18)$$

B_1 und B_2 wurden in (7.9) bzw. (7.10) eingeführt. Im hard-cubes-model hängt die Streuverteilung außer vom Einfallswinkel nur vom Massenverhältnis und dem Verhältnis von Strahltemperatur zur Oberflächentemperatur ab.

7.2 Anwendung auf die Meßergebnisse

Die mit dem hard-cubes-model berechneten Winkelverteilungen sind in Fig. 28 und 29 für zwei unterschiedliche Einfallswinkel gezeigt. Man erkennt, daß das Modell nur schlecht in der Lage ist, die gemessenen Winkelverteilungen zu beschreiben.

Annahme a) (glattes Potential) hat zur Folge, daß das Modell für positive θ_1 nur Streuung in positive θ_r beschreiben kann. Bei $\theta_r = 0^\circ$ geht die Winkelverteilung immer nach 0, da das Verhältnis v_{n1}/u_{n1} endlich bleibt. Die Strukturiertheit des Potentials $O_1 - LiF$ bewirkt Streuung in Rückwärtswinkel. Dieser Punkt wurde in Abschnitt [6.2.2] bereits diskutiert.

Das große Massenverhältnis μ bewirkt, daß die Verteilung bei $\theta_r = 90^\circ$ nicht Null wird. Wenn beim Zweierstoß das Gasatom eine Komponente u_{n1} hat, die nur geringfügig größer ist als v_{n1} , kann u_{nr} sehr klein oder negativ werden. In diesem Fall kommt es zu Mehrfachstößen, die im Modell aber nicht erfaßt sind (Annahme d).

Jedoch ist das Modell in der Lage, den gemittelten Impulsübertrag gut zu beschreiben. Das Maximum der Streuverteilung ist um den Winkel

$$\eta = \theta_1 - \theta_{\max} \quad (\text{Gl. (6.14) aus [6.2.9]})$$

aus der Spiegelrichtung verschoben, je nachdem, ob mehr Impuls vom Gas an die Oberfläche übertragen wird, oder umgekehrt. Im hier vorliegenden Fall überträgt die Oberfläche im Mittel mehr Impuls an die Sauerstoffatome, als

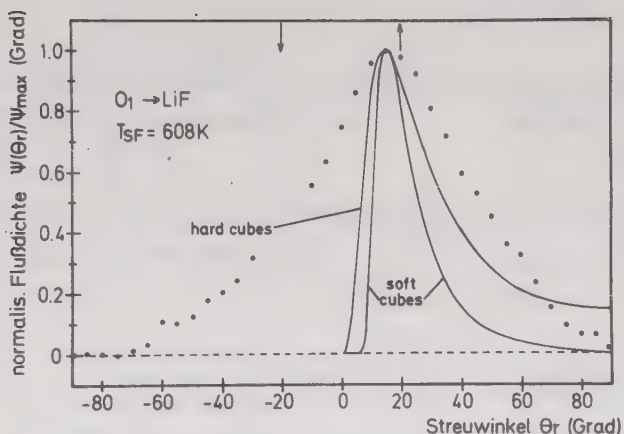


Fig. 28 Winkelverteilung der gestreuten Sauerstoffatome. Cos-Verteilung ist abgezogen: direkter Peak. $\theta_1 = 20^\circ$. Eingezeichnet sind Ergebnisse des hard-cubes-modell und des soft-cubes-modell mit folgenden Parametern: $D = 32 \text{ meV}$, $b = 0,053 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{Debye}} = 530 \text{ K}$

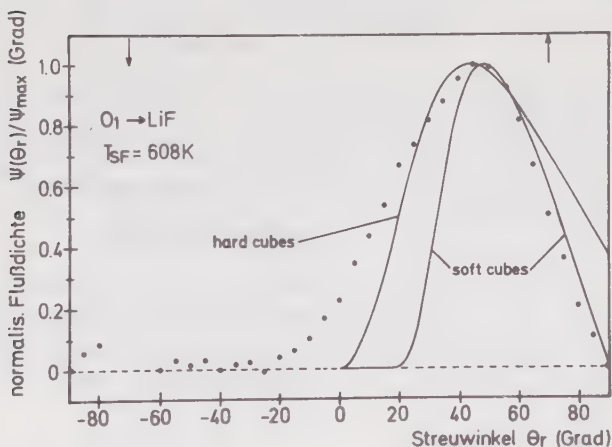


Fig. 29 Wie Fig. 28, jedoch größerer Einfallswinkel: $\theta_1 = 70^\circ$

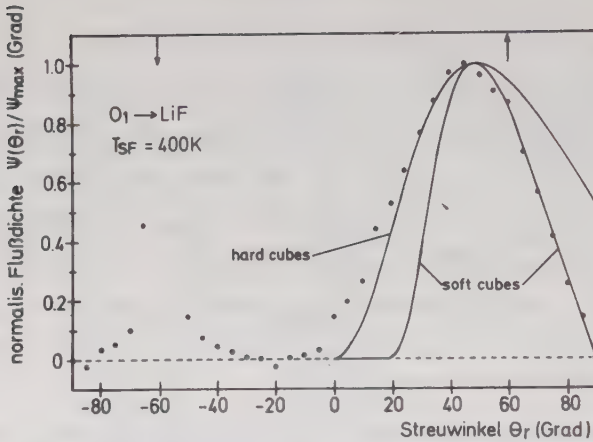


Fig. 30. Wie Fig. 28, jedoch $\theta_i = 60^\circ$ und $T_{SF} = 400\text{ K}$.

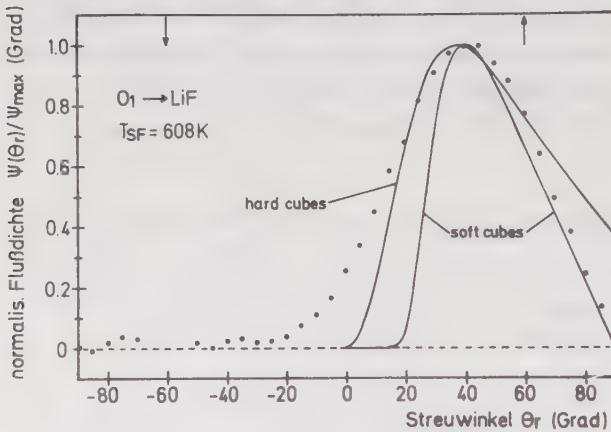


Fig. 31 Wie Fig. 30, jedoch größere Oberflächentemperatur: $T_{SF} = 608\text{ K}$. Die größere Winkelverschiebung wird von beiden Modellen - hard-cubes und soft-cubes - qualitativ richtig wiedergegeben.

sie aufnimmt. Daher ist das Maximum der Verteilung zum Lot hin verschoben : $\eta > 0$.

Der mittlere Impulsübertrag wächst mit der Oberflächen-temperatur. Das ist in Fig. 30 und 31 dargestellt. Auch diese Abhängigkeit wird vom Modell beschrieben.

Wenn man zu flacheren Einfallswinkeln übergeht, wird die Komponente u_{ni} abnehmen. Da v_{ni} gleich bleibt, wird auch hier der mittlere Impulsübertrag wachsen. Das ist in Fig. 32 gezeigt, wo die Winkelverschiebung η über dem Einfallswinkel aufgetragen ist. Man sieht, daß das Modell den Impulsübertrag im Trend richtig, aber zu groß wiedergibt. Das Modell "übertreibt" die Wechselwirkung mit der Oberfläche, da das Potential zweier harter Kugeln angenommen wurde.

Eine realistischere Wechselwirkung mit anziehendem und "weichem" abstoßenden Potential ist dem "soft-cubes-model" zugrunde gelegt.

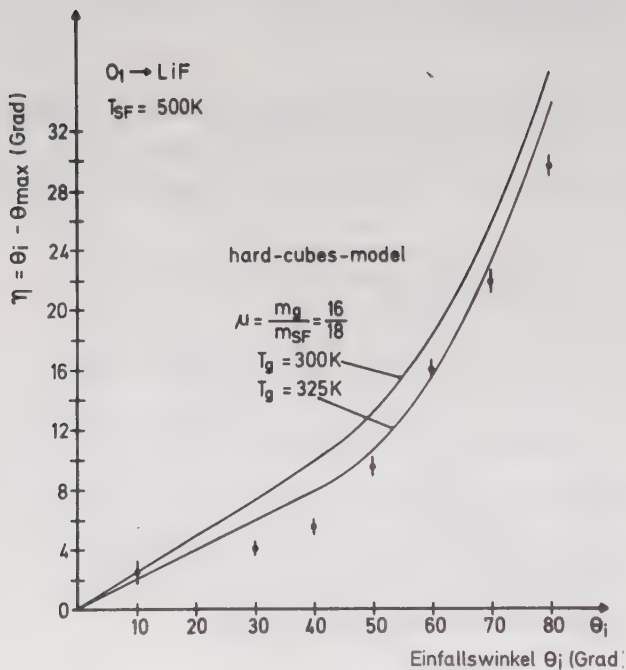


Fig. 32 Winkelverschiebung des direkten Peaks gegenüber der Spiegelrichtung. Vergleich mit dem hard-cubes-model (37). Eine etwas höhere Strahltemperatur, $T_{\text{SF}} = 325 \text{ K}$, würde in diesem Fall bessere Übereinstimmung geben.

8. Soft-Cubes-Model

Das soft-cubes-model wurde von Logan und Keck (38) als Nachfolger des hard-cubes-model entwickelt. Durch Einführung eines realistischeren Potentials, endliche Stoßzeit und Kopplung des stoßenden Oberflächenatoms an das Gitter sollten einige bekannte Unzulänglichkeiten des hard-cubes-models vermieden werden. Dieses Modell ist noch rein klassisch, aber nicht mehr frei von Parametern.

8.1 Beschreibung des Modells

Es werden folgende Annahmen gemacht (siehe Fig. 33):

- a) Die Oberfläche ist "glatt". Eine pauschale Korrektur für kleine Oberflächen"-rauheit" wird jedoch nachträglich angebracht.
- b) Das Wechselwirkungspotential hat zwei Anteile:
 - 1) Einen stationären anziehenden Teil, der von vielen Oberflächenatomen bewirkt wird.
 - 2) Einen exponentiellen abstoßenden Teil, der sich mit der Geschwindigkeit des stoßenden Oberflächenatoms bewegt.

- c) Das stoßende Oberflächenatom ist mit einer einzigen Feder an das feststehende Gitter gekoppelt.
- d) Die Oberfläche wird durch ein Ensemble von Oszillatoren gebildet, die Gleichverteilung der Energie entsprechend der Oberflächentemperatur besitzen.

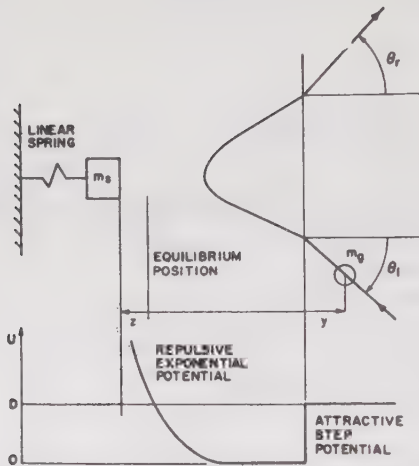


Fig. 33 Schematische Darstellung des soft-cubes-models. Das anziehende Potential wird als stationär angenommen und kann daher als Potentialstufe in beliebigem Abstand dargestellt werden.

Die Annahme a) ist im vorliegenden Falle nicht erfüllt, wie bereits in Abschnitt [6.2] und [7.2] diskutiert wurde.

Der Annahme b) liegt die Überlegung zugrunde, daß der attraktive Teil des Potentials von den langreichweitigen Van-der-Waals-Kräften herrührt und von mehreren Atomen gemeinsam erzeugt wird. Wenn die Bewegung der beitragenden Atome unkorreliert ist, ist dieser Anteil in guter Näherung stationär. Er wird als Potentialstufe im großen Abstand von der Oberfläche angenommen (Fig. 33).

Annahme b) besagt weiterhin, daß das Gasatom nur mit einem Oberflächenatom stößt.

Durch die angenommene Form des Potentials werden zwei Parameter eingeführt: Tiefe und Steilheit. Ein dritter Parameter wird durch Annahme c) eingeführt, nämlich die Größe ωt_c . Hier ist ω die Oszillatorfrequenz des Oberflächenatoms und t_c die Stoßzeit. Anstelle von ω kann auch die Oberflächen-Debyetemperatur Θ_D verwendet werden.

Als Potential wird angesetzt:

$$U = U_0 \exp \left[- (y + z - y_0 - z_0)/b \right] \quad (8.1)$$

y_0 bzw. z_0 sind die Positionen von Gas- bzw. Oberflächenatom im Zeitpunkt der größten Annäherung, im übrigen werden die Bezeichnungen von Fig. 33 verwendet. Der von der Oberfläche aufgenommene Impuls wird näherungsweise berechnet, mit der Näherung:

$$\gamma = \frac{\pi}{2} \omega t_c \approx 1 \quad (8.2)$$

Dieser Impuls wird - wie beim hard-cubes-model - der Normalkomponente des Impulses gleichgesetzt, der zu einem bestimmten Winkel θ_r führt. Unter Berücksichtigung der Phasenbeziehung erhält man:

$$\frac{1}{u} \frac{dR}{d\theta_r} = \left(\frac{m_s u^2}{2\pi k T_{SF}} \right)^{1/2} (1-v_c) \left| \frac{dv_c}{d\theta_r} \right| \exp\left(-\frac{m_s u^2 v_c^2}{2k T_{SF}}\right)$$

$$(Gl. 46 \text{ aus Ref. 38}) \quad (8.3)$$

mit u = Normalkomponente der Geschwindigkeit des Gasatoms innerhalb des Potentialwalls (monoenergetischer Strahl).

$v_c = (v \cdot \cos \omega t_0)/u$, dimensionslose Geschwindigkeit des Oberflächenatoms, gegeben durch Gl. 36 in Ref. 38.

$\frac{dv_c}{d\theta_r}$ wird berechnet im Anhang B von Ref. 38 +)

Gl. (8.3) wird noch korrigiert mit einem Faktor, der kleine Welligkeiten des Oberflächenpotentials zulässt und im Anhang C von Ref. 38 angegeben ist.

8.2 Rechenprogramm

Die Winkelverteilungsfunktion (8.3) wird durch iterative Anpassung der übertragenen Impulse berechnet. Dabei tritt γ als Parameter auf. Diese Rechnungen wurden wegen ihres Aufwandes auf einer CDC 3200 bzw. einer Siemens 305 durchgeführt.

+) Die Gleichung B 2 in Ref. 38 enthält einen Druckfehler. Es wurde die korrigierte Gleichung verwendet.

$$\begin{aligned} \frac{df}{d\gamma} = & \frac{f}{Q} \frac{dQ}{d\gamma} + \frac{Q}{(1 + \frac{1}{6} Z_{OR} \gamma^2)} \left(\frac{dz_{OR}}{d\gamma} H + Z_{OR} \frac{dH}{d\gamma} \right) - \\ & - \frac{f}{(1 + \frac{1}{6} Z_{OR} \gamma^2)} \left(\frac{\gamma^2}{6} \frac{dz_{OR}}{d\gamma} + \frac{\gamma}{3} Z_{OR} \right) \end{aligned}$$

Das Programm wird ergänzt durch zwei Subroutinen. Die erste berechnet das Maximum der Winkelverteilung durch Interpolation, die zweite gestattet, die Winkelverteilung als graphische Darstellung auszudrucken.

Ein zweites Programm berechnet die Maximumverschiebung η als Funktion des Einfallswinkels θ_i und druckt diese zusammen mit den Meßwerten aus: Fig. 34 bis 36.

8.3 Anwendung auf die Meßwerte

Bei der Rechnung wurde der Korrekturfaktor für wellige Oberflächen berücksichtigt (Gl. 48 in Ref. 38).

Die berechneten Winkelverteilungen sind in den Fig. 28 bis 31 wiedergegeben. Die Verteilungen sind durchwegs schmaler als die hard-cubes-Kurven. Das Modell beschreibt richtig den Abfall der Winkelverteilung auf Null bei $\theta_r \rightarrow 90^\circ$. Bei kleinen θ_r liefert das soft-cubes-model weniger Intensität als das hard-cubes-model. Rechnet man jedoch beim hard-cubes-model auch mit monochromatischem Strahl, so erhält man bei kleinen θ_r einen vergleichbaren Verlauf.

Trotzdem wurde das soft-cubes-model nicht erweitert, um Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung zuzulassen (was numerisch ohne weiteres möglich wäre), da sich beim hard-cubes-model zeigte, daß die Lage des Maximums dadurch nicht beeinflusst wird.

In Fig. 34, 35 und 36 ist die gemessene Winkelverschiebung η gegenüber dem Einfallswinkel aufgetragen. Die Kurven geben die soft-cubes-Rechnungen wieder. Von den drei Parametern des Modells : D , b , ωt_c wurden die ersten beiden angepaßt, während ωt_c auf θ_D und b umgerechnet wurde. Die Debyetemperatur θ_D erhält man aus dem Debye-Waller-Faktor bei H-Atomstrahlstreuung (siehe Abschnitt [6.2.2] sowie Ref. 33) zu $\theta_D = (530 \pm 50)K$. Dieser Wert wurde verwendet. (Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, daß eine höhere Debyetemperatur von etwa 700 K eine geringfügig bessere Anpassung der Rechnung an die Meßdaten ergibt)

Bei der Anpassung der Werte von Potentialtiefe D und Steilheit b zeigte sich, daß die Veränderung jedes einzelnen Parameters erhebliche Veränderung der Maximumslage $\eta(\theta_1)$ mit sich brachte, sodaß diese Zuordnung gut funktioniert. Jedoch lassen sich verschiedenen Potentialtiefen D jeweils passende Werte von b so zuordnen, daß sich fast gleich gute Übereinstimmung mit

dem Experiment ergibt.

So ist im Bereich $30 \text{ meV} < D < 60 \text{ meV}$ durch die (empirisch gefundene) Beziehung

$$\frac{D}{b} \approx 620 \quad \frac{\text{meV}}{\text{\AA}}$$

zu jedem Wert der Potentialtiefe D eine Steilheit b bestimmbar, wobei das Wertepaar D und b dann die experimentellen Meßpunkte jeweils gleich gut wiedergibt.

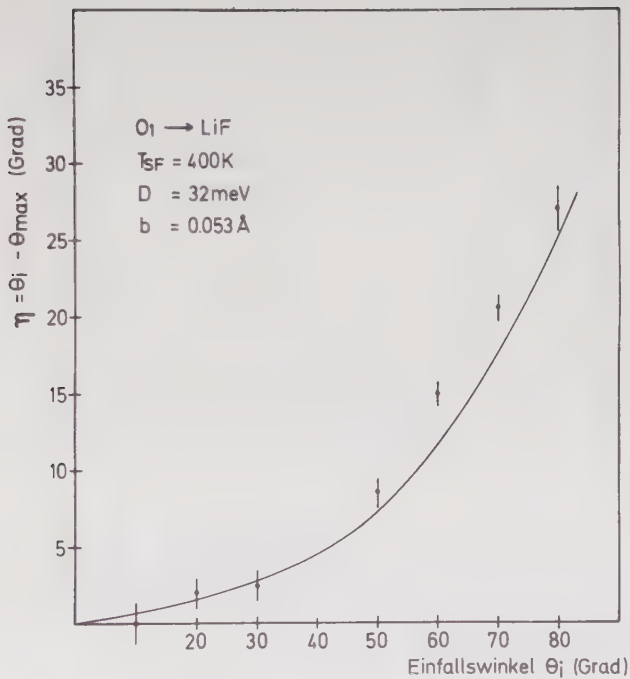


Fig. 34 Gemessene Werte der Winkelverschiebung η , verglichen mit Rechnungen nach dem soft-cubes-model (38). Potentialtiefe D und Steilheit b sind angepaßte Parameter. Als Debye-temperatur wurde 530 K eingesetzt. $T_{\text{SF}} = 400 \text{ K}$.

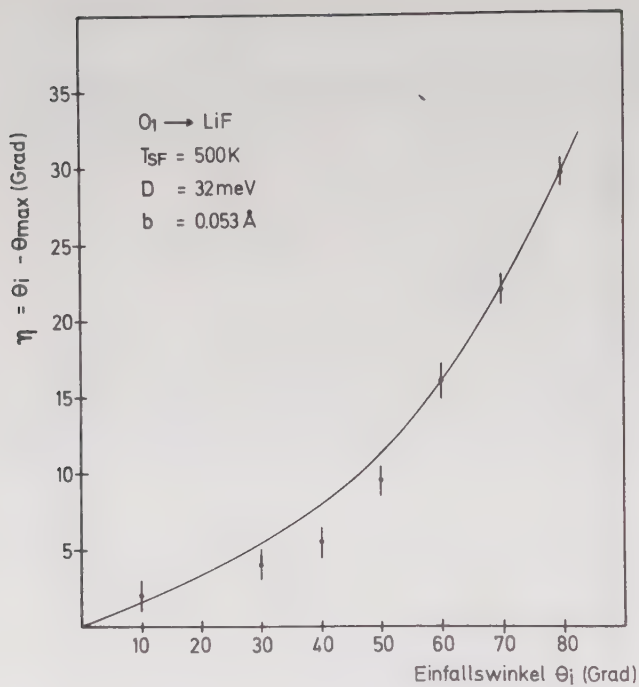


Fig. 35 Wie Fig. 34, jedoch $T_{\text{SF}} = 500 \text{ K}$.

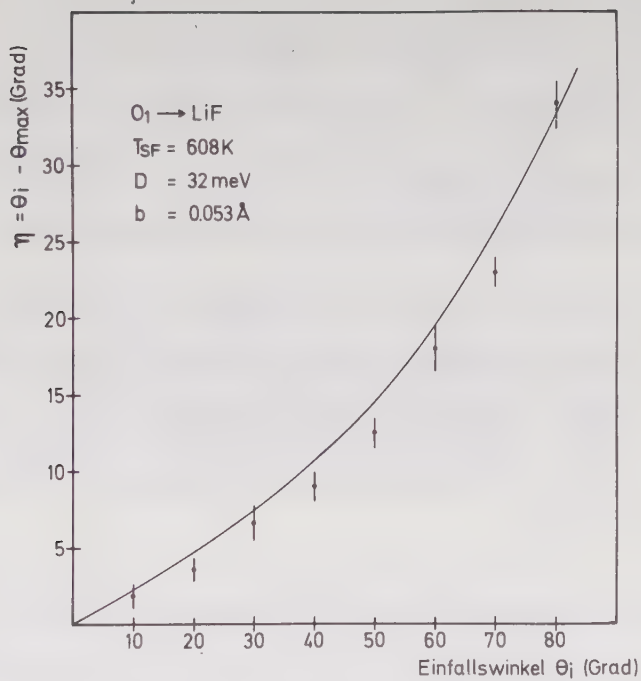


Fig. 36 Wie Fig. 34, jedoch $T_{SF} = 608 K$

9. Zusammenfassung

Atomarer Sauerstoff wurde an der (001)-Spaltfläche eines LiF - Kristalles gestreut. Die Reinheit der Oberfläche wurde in situ durch Beugung eines Wasserstoffatomstrahls kontrolliert. Als noch wirkungsvolleres Analyseverfahren erwies sich die Untersuchung eines gebundenen Zustandes im Oberflächenpotential.

Die Messungen wurden mit einem ZnO - Halbleiterdetektor durchgeführt, dessen Leitfähigkeit durch die Flußdichte der auftreffenden Wasserstoff- oder Sauerstoffatome verändert wird. Dieses Nachweisverfahren kann bei der Oberflächenstreuung mit Vorteil eingesetzt werden.

Die Winkelverteilung der gestreuten Sauerstoffatome zeigt einen dominierenden isotropen Anteil (cos-Verteilung), dem ein kleinerer (direkter) Anteil überlagert ist, der vom Einfallswinkel des Atomstrahls abhängt.

Es konnte gezeigt werden, daß der isotrope Anteil durch einen Adsorptions-Desorptions-Prozeß zustandekommt. Dieser Prozeß wird von einer quantenmechanischen Adsorptionstheorie (Goodman) im Rahmen der Näherung gut

beschrieben.

Der einfallswinkelabhängige Anteil enthält typisch etwa 10 % der gestreuten Atome. Er entsteht durch direkte Streuung, wobei vorzugsweise ein einzelnes Oberflächenatom den Rückstoßimpuls aufnimmt. Der "direkte Peak" zeigt sowohl bei senkrechtem Einfall als auch außerhalb der Einfallsebene breite Verteilung. Diese Verbreiterung entsteht nicht durch un aufgelöste Beugungsordnungen. Sie ist vielmehr auf Streuung am "welligen" Oberflächenpotential zurückzuführen bzw. auf Wechselwirkung mit Phononen, deren Wellenvektor eine Komponente parallel zur Oberfläche besitzt.

Das Maximum des direkten Peaks fällt nicht mit der Spiegelrichtung zusammen (außer bei $\Theta_i = 0^\circ$). Die Verschiebung gibt den mittleren Impulsübertrag auf die Oberfläche wieder. Die Verschiebung kann als Funktion von Temperatur und Einfallswinkel durch das hard-cubes-model näherungsweise beschrieben werden.

Eine etwas umfassendere Modellvorstellung, das soft-cubes-model, ergibt durch einen Fitprozeß einen Zusammenhang zwischen Potentialtiefe und Steilheit.

$$D/b = 620 \text{ meV}/\overset{\circ}{\text{\AA}} \quad (30 \text{ meV} < D < 60 \text{ meV})$$

Die Potentialtiefe wird aus der Polarisierbarkeit des Sauerstoffatoms zusammen mit den bekannten Potentialen für Wasserstoff und Helium zu

$$D \approx 30 \text{ meV}$$

abgeschätzt. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit der Adsorptionstheorie von Goodman und dem soft-cubes-model.

Literatur

- (1) R. Frisch und O. Stern, Z. Physik 84, 430 (1933)
- (2) J.E.Lennard-Jones and A.F. Devonshire,
Proc. Roy. Soc. (London) A 158, 253 (1937)
- (3) M. Cavallini, G. Gallinaro and G. Scoles
Z. f. Naturforschung 22 a, 413 (1967)
- (4) K. Haberecker, E. Mollwo and H. Schreiber,
H. Hoinkes, H. Nahr, P. Lindner and H. Wilsch,
Nucl. Instr. Meth. 57, 22 (1967)
- (5) G. Heiland, E. Mollwo and F. Stöckmann,
Solid State Phys. 8, 191 (1959)
- (6) H. Nahr, Diplomarbeit, Erlangen (1966),
unveröffentlicht
- (7) H. Nahr, H. Hoinkes, H. Wilsch,
J. Chem. Phys. 54, 3022 (1971)
- (8) H. Hoinkes, Diplomarbeit, Erlangen (1966),
unveröffentlicht
- (9) J.P. Bonnelle and M. Guelton,
Surf. Sci. 27, 375 (1971)
- (10) S.A. Hoenig and J.R. Lane,
Surf. Sci. 11, 163 (1968)
- (11) J. Lunsford and J. Jayne,
NASA TN D-3355, März 1966

- (12) S. Roy Morrison,
Surf. Sci. 27, 586 (1971)
- (13) I.A. Myasnikow,
Symp. on El. Phen. in Chemis. and Catal. on
Semicond. (ed. Hauffe - Wolkenstein, W. deGruyter
u. Co, Berlin, 1969)
- (14) H. Kaiser, Diplomarbeit, Erlangen (1964),
unveröffentlicht
- (15) W.E. Addison, Structural Principles in Inorganic
Compounds, Longmans, London (1961)
- (16) H. Hoinkes, H. Nahr and H. Wilsch,
Surf. Sci. 30, 363 (1972)
- (17) W. Bayh und H. Pflug,
Z. Angew. Phys. 25, 358 (1968)
- (18) G.S. Hollister, R.T. Brackman and W.L. Fite,
Planetary Space Sci. 3, 162 (1961)
- (19) R.J. Madix and A.A. Susu,
Surf. Sci. 20, 377 (1970)
- (20) J.A. Riley and C.F. Giese,
J. Chem. Phys. 53, 146 (1970)
- (21) B.R. Williams, J. Chem. Phys. 55, 1315 (1971)
- (22) D.R. O'Keefe, R.L. Palmer and J.N. Smith, Jr.,
J. Chem. Phys. 55, 4572 (1972)

- (23) F.O. Goodman, Advan. Appl. Mech., Suppl. 3 Vol.1, 366 (1966)
- (24) G.M. Chambers and E.T. Kinzer, Surf. Sci. 4, 33 (1966)
- (25) L. Trilling, Advan. Appl. Mech., Suppl. 4 Vol.1, 139 (1967)
- (26) P. Feuer, 7. Intern. Symp. on Raref. Gas Dynamics (Pisa), Vol. 1, 274 (1970)
- (27) F.O. Goodman, J. Chem. Phys. 55, 5742 (1971)
- (28) F.O. Goodman, Surf. Sci. 27, 157 (1971)
- (29) H. Hoinkes, H. Nahr, H. Wilsch, J. Phys. C., noch nicht veröffentlicht
- (30) H. Wilsch, J. Chem. Phys. 56, 1412 (1972)
- (31) A.S. Davydov, Quantum Mechanics, Pergamon Press, Oxford (1965)
- (32) J.L. Beeby, J. Phys. C: Solid St. Phys., Vol. 4, L 359 (1971)
- (33) H. Hoinkes, H. Nahr, H. Wilsch Veröffentlichung in Vorbereitung
- (34) H. Hoinkes, Dissertation, Erlangen (1972) unveröffentlicht

- (35) R.M. Logan and R.E. Stickney,
J. Chem. Phys., 44, 195 (1966)
- (36) F.O. Goodman, J. Chem. Phys. 53, 2281 (1970)
- (37) R.E. Stickney, Advan. At. Mol. Phys.,
Vol. 3, 187 (1967)
- (38) R.M. Logan and J.C. Keck,
J. Chem. Phys. 49, 860 (1968)

Ich freue mich, an dieser Stelle all denen danken zu können, deren Interesse dieser Arbeit galt:

Herrn Prof. Dr. R. Fleischmann und Herrn Prof. Dr. G. Clausnitzer, unter deren Leitung die Arbeit begonnen wurde;

Herrn Prof. Dr. J. Christiansen, in dessen Institut die Arbeit durchgeführt wurde, und der sie auch stets wohlwollend unterstützte;

Herrn Dr. H. Wilsch, dem Leiter unserer Gruppe, sowie Herrn Dipl. Phys. H. Hoinkes und Herrn H. Frank für wertvolle Ratschläge, Diskussionen und gegenseitige Unterstützung, die das Zusammenarbeiten in dieser Gruppe so erfreulich machte;

Herrn Prof. Dr. E. Mollwo und Herrn Dr. R. Helbig, die freundlicherweise die ZnO-Kristalle zur Verfügung stellten, sowie

der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

Lebenslauf

Horst N a h r

geb. am : 6. November 1939
in : Eibenberg (Kreis Graslitz), Sudetenland
Eltern : Vater : Anton Nahr, Feinmechaniker
geb. 1900, gest. 1960
Mutter: Anna Nahr, geb. Leicht
geb. 1902, gest. 1963
Familienstand : seit 1966 verheiratet mit Edda Nahr, geb.
Langhammer, 1 Kind, Günther geb. 1967
Schulen : 1. und 2. Klasse Volksschule in Albaching/Obb.
3. und 4. Klasse Volksschule in Neustadt/Aisch
1. bis 5. Klasse Oberrealschule in Neustadt/
Aisch
6. Klasse Oberrealschule in Amberg/Opf.
7. bis 9. Klasse Oberrealschule in Neustadt/
Aisch
Abitur 1959
Studium : 1959 bis 1966 in Erlangen, Physik
Prüfungen : 27.7.1962 Diplom-Vorprüfung in Physik
2.12.1966 Diplom-Hauptprüfung in Physik
Stellungen : seit 1.2.1968 wissenschaftlicher Angestellter
(DFG) am Physikalischen Institut der Univer-
sität Erlangen-Nürnberg, Erlangen

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990